ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JUILLET 1949.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à Mgr **Ferdinand Vandry**, Recteur de l'Université de Québec, qui assiste à la séance.

Notice nécrologique sur André Boivin,
par M. **Maurice Javillier.**

A 54 ans, en pleine maturité de son talent, André Boivin vient de disparaître. C'est une perte infiniment douloureuse pour la Biochimie. Né à Auxerre, le 18 avril 1895, Boivin poursuit parallèlement ses études médicales et scientifiques à l'Université de Marseille. Il est licencié ès sciences en 1921, docteur en Médecine en 1926. Il débute dans la recherche en 1923. Au début de 1927, il quitte Marseille pour Strasbourg, afin de travailler auprès du Professeur Nicloux. Il y demeure trois ans et trouve, dans les résultats de son effort expérimental, l'objet de sa thèse de doctorat ès sciences, qu'il soutient à Paris en 1931.

Dès 1930, le Professeur Cantacuzène l'avait sollicité d'aller à Bucarest réorganiser l'enseignement de la Chimie biologique. Durant six années, Boivin est titulaire de Chaire à la Faculté de Médecine de Bucarest et dirige, à l'Institut Cantacuzène, un laboratoire de Chimie et de Physiologie microbiennes.

En 1936, il revient en France, à l'Institut Pasteur de Paris, afin d'y poursuivre ses recherches, notamment sur l'Immunologie. En 1940, il est sous-directeur de ce grand Établissement, auprès de notre Confrère M. Gaston Ramon, alors Directeur.

En 1946, il accepte d'aller à Strasbourg occuper la Chaire de Chimie médicale de la Faculté de Médecine, et c'est de notre Université alsacienne que nous parvient la nouvelle, qui nous touche profondément, de sa mort prématurée.

Les travaux d'André Boivin appartiennent tous au domaine de la Biochimie. Les premiers sont surtout de caractère analytique; d'autres se rapportent à la Chimie physiologique et pathologique; les plus récents ont trait à la Chimie microbienne et l'Immunochimie.

I. Dès la première heure, A. Boivin a compris l'importance des méthodes microanalytiques en Biochimie et il s'applique à les connaître et les perfectionner. Un de ses premiers travaux vise un microdosage de l'urée, dont les stades essentiels sont la précipitation de la diamide à l'état de dixanthylurée selon Fosse et le dosage de l'azote dans le précipité par micro-Kjeldahl. Puis il compare le micro-Kjeldahl au micro-Dumas selon Pregl et déduit de minutieuses observations les conditions auxquelles le micro-Kjeldahl est applicable aux matériaux d'étude des Biochimistes. Parallèlement, il s'occupe du dosage du carbone dans les matières organiques, perfectionne les méthodes de Simon et de Nicloux et montre que sa technique permet de faire, sur les matières les plus diverses, des déterminations aussi précises que la microcombustion.

Le dosage des purines par celui de l'azote de leurs combinaisons insolubles, cuivreuses ou argentiques, n'est pas sans être critiquable, du fait qu'il ne discerne pas l'azote nucléaire et l'azote des groupes aminés. Le dosage du carbone des mêmes précipités est aussi dépourvu de signification, parce qu'il englobe le carbone nucléaire et le carbone des groupements méthyl liés à l'azote. Boivin montre très ingénieusement comment l'on peut déterminer azote total et azote aminé, carbone total et carbone des CH_3. On peut dès lors exprimer azote et carbone nucléaires des purines. Il met de même au point le microdosage individuel des composés puriques : adénine, hypoxanthine et xanthine, acide urique.

Boivin se qualifie donc très vite comme un analyste avisé et met à la disposition des biochimistes des méthodes qui témoignent de la rigueur de son esprit et de son habileté expérimentale.

II. Mais Boivin s'est adonné, et tout de suite, à de plus vastes problèmes, se rattachant à la Chimie physiologique et pathologique. L'insuline pancréatique venait d'être découverte par Banting et Best. Notre compatriote s'efforce de l'obtenir en un état de pureté aussi élevé que possible. Il parvient à un produit déjà très hautement purifié, car l'analyse élémentaire de son insuline concorde remarquablement avec celle de l'insuline que M. Abel obtient au même moment (1927), à Baltimore, à l'état cristallisé.

Il y avait encore beaucoup à acquérir sur la répartition des bases puriques et pyrimidiques chez les animaux. Grâce aux bonnes méthodes analytiques dont il dispose, Boivin est à même de nous apporter maints documents sur ces bases dans le sang et dans l'urine. Normalement, sang et urine ne renferment guère de bases pyrimidiques. Ils n'en renferment des quantités sensibles qu'en cas d'ingestion ou injection de doses massives, alors que l'aptitude que l'organisme possède de les transformer en urée se trouve débordée. L'urine

des Mammifères renferme surtout : adénine, hypoxanthine, xanthine; point de guanine, ni de purines méthylées. L'urine humaine renferme un peu de purines méthylées, de l'adénine et des oxypurines. La masse totale des bases xanthiques s'élève parallèlement à celle de l'acide urique. Dans les globules sanguins se rencontrent de l'acide urique et des nucléotides à adénine, oxyadénine et hypoxanthine; il n'y a pas de nucléotides à guanine et à xanthine. Dans le plasma, l'on trouve surtout des bases xanthiques libres; il n'y a pas de nucléotides. Incidemment, Boivin nous apporte quelques données sur les composés puriques chez les Crustacés. Chez *Maïa squinado* il caractérise : acide urique, xanthine et oxypurine; il n'y a pas de méthylpurines.

III. La direction d'un laboratoire de l'Institut Cantacuzène a orienté A. Boivin vers la Chimie microbienne. Ce qu'il cherche à faire, c'est d'abord un véritable bilan des principes qui entrent dans la constitution des cellules bactériennes et ensuite une recherche des enzymes qui en contrôlent la formation et la destruction.

Il étudie notamment l'ensemble des substances azotées et phosphorées acido-solubles des bactéries, en entendant par là tout ce qui passe en solution quand on traite les corps bactériens par l'acide trichloracétique et que, de ce fait, les protéines se trouvent insolubilisées. Il qualifie les formes d'azote de ces extraits trichloracétiques : sels ammoniacaux, amides, amino-acides libres, polypeptides, composés puriques (purines, nucléosides, nucléotides). Le phosphore acido-soluble se partage entre des orthophosphates, des nucléotides puriques, des esters phosphoriques proprement dits. La cellule microbienne apparaît d'ailleurs comme singulièrement plastique, variable dans sa composition suivant les espèces, ce qui va de soi, mais aussi suivant maintes circonstances de milieu.

Il isole une phosphatase et découvre ces antigènes glucido-lipidiques qui devaient l'acheminer vers l'étude plus particulière de l'immunochimie.

L'azote purique des Bactéries représente environ 10 % de l'azote total et 90 % de cet azote purique est acido-insoluble; il correspond à des polynucléotides, c'est-à-dire à des acides nucléiques. Les bactéries sont très riches en nucléoprotéines. Seule une petite part de l'azote purique est acido-soluble et correspond à des purines libres (de l'adénine surtout), des nucléosides, des nucléotides. Par autolyse, les acides nucléiques diminuent, tandis qu'augmentent leurs produits de clivage; il y a chez les bactéries : nucléases, nucléotidases, nucléosidases et des diastases désaminantes qui transforment les aminopurines en oxypurines.

Les acides nucléiques des bactéries sont représentés à la fois par de l'acide ribonucléique et de l'acide désoxyribonucléique. Le premier est présent en quantité d'autant plus grande que les germes sont plus jeunes et son intervention dans la croissance des bactéries paraît évidente. Le second est moins variable et sa fonction paraît tout autre.

Tandis qu'Avery découvre aux États-Unis les mutations dirigées des pneumocoques, Boivin met en évidence les mutations dirigées des colibacilles. Dans l'un et l'autre cas, un germe A prend les caractères antigéniques et biochimiques d'un germe voisin B, lorsqu'on fait agir, sur A vivant, de l'acide désoxyribonucléique retiré de B. Ainsi est-on conduit à admettre l'existence de nombreux acides désoxyribonucléiques distincts, chacun vecteur de caractères particuliers. Une telle vue incite par extension à envisager la copule nucléique de chaque gène comme dépositaire du caractère commandé par celui-ci.

A une date encore récente, Boivin et ses collaborateurs, en mettant en œuvre des enzymes spécifiques, localisent l'acide ribonucléique dans un cytoplasme périphérique et l'acide désoxyribonucléique dans un noyau. Ils découvrent le noyau de nombreuses bactéries, décrivent ses figures de division et mettent fin aux controverses qui ont si longuement divisé les chercheurs sur la question de la structure des bactéries.

IV. En Immunochimie, Boivin a apporté quelques notions fondamentales. C'est, avons-nous dit, la découverte des antigènes glucido-lipidiques qui le conduisirent à se consacrer à cette branche importante de la connaissance. Les immunologistes savaient que les bactéries var. smooth renferment des antigènes somatiques O, dont la présence est liée à la virulence et au pouvoir vaccinant des germes. Ces antigènes eux-mêmes n'avaient pas été isolés, mais on connaissait certains de leurs produits de destruction qui se comportent comme des haptènes, spécifiques, mais non antigéniques; ces haptènes sont des polysaccharides et l'on imaginait volontiers les antigènes O comme constitués par des associations polysaccharides-protéines, celles-ci apportant le pouvoir antigénique.

En 1933, Boivin étudiait un microbe voisin des paratyphiques (le bacille d'Ærtryck) et, avec ses collaborateurs L. et I. Mesrobeanu, il isole une substance remarquable qui se comporte d'une part comme un antigène O complet, c'est-à-dire spécifique et antigénique et, d'autre part, comme une endotoxine thermostable. Antigène O et endotoxine étaient une même substance et celle-ci était constituée par un complexe glucido-lipidique, plus exactement par l'association d'un polysaccharide (comportant des sucres aminés) et d'un phospholipide. Une substance non protéique pouvait être antigénique et ceci dérangeait les conceptions courantes. On ne peut suivre, dans une notice qui se doit d'être brève, toutes les recherches que Boivin à consacrées aux antigènes glucido-lipidiques de divers microorganismes (var. smooth de Bactéries à Gram négatif), notamment du Bacille d'Eberth, à leurs réactions et à leurs rôles. Notons seulement que, plus tard, il sépare (par les sels d'uranyle) les deux antigènes O et Vi du bacille d'Eberth, tous deux thermostables, glucido-lipoïdiques, donnant naissance à deux anticorps bien distincts. Notons aussi que la conception initiale des antigènes glucido-lipidiques a dû subir une addition; ceux-ci comportent un troisième constituant; ce sont, en fait, des complexes

glucido-lipido-polypeptidiques, dont la fraction polypeptide est d'ailleurs quantitativement faible.

On sait en quoi se distinguent exotoxines et endotoxines. Boivin montre combien il est facile, par voie chimique, de les séparer et combien facile de les classer d'après leurs caractères physiques, chimiques, biologiques. On sait aussi comment les anatoxines de G. Ramon dérivent des exotoxines en en perdant la toxicité et conservant l'activité antigénique. Boivin cherche à obtenir l'anatoxine diphtérique aussi pure que possible et l'on peut avancer qu'il l'a effectivement préparée en un état voisin de la pureté. C'est une substance protéinique dont 3/1000 de milligramme se combinent à une unité d'antitoxine diphtérique, comme 3/1000 de milligramme de toxine diphtérique pure atteignent au même but.

Du bacille de Shiga (bacille dysentérique) A. Boivin isole deux toxines par sa méthode à l'acide trichloroacétique : l'une est l'antigène glucido-lipidique de la var. smooth; l'autre, qui existe à la fois chez les variantes smooth et rough, est une exotoxine protéique.

A son œuvre originale de Biochimie, A. Boivin a associé une œuvre d'enseignement qui mérite non moins d'estime. Il a fait, à Bucarest et à Strasbourg, un enseignement magistral de tout premier ordre. A Paris, devant plusieurs de nos Sociétés scientifiques et dans quelques grands Établissements universitaires, à l'Étranger en plus d'un Congrès, il a fait des Conférences remarquables par leur ordonnance et leur clarté. Elles valaient tant par les faits énoncés que par les idées générales qu'il en faisait surgir. De son talent pédagogique il a donné également le témoignage en quelques livres, les uns relativement élémentaires, mais très à jour au point de vue de la pensée, tels que : *Bactéries et Virus*, *Les Microbes;* d'autres, plus fortement charpentés et documentés, tels que : *L'Organisme en lutte contre les Microbes* (ce dernier avec le Dr Albert Delaunay).

Tandis que l'Académie de Médecine l'avait accueilli en 1941 comme Membre titulaire, l'Académie des Sciences l'avait, en janvier 1948, élu Correspondant au titre de sa Section d'Économie rurale.

En Boivin, la Biochimie perd un Maître ardent, enthousiaste, éveillant des vocations et suscitant des travaux. Quel drame que la disparition de ce Maître encore jeune dont nous attendions encore tant!

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une forme nouvelle de l'interaction entre les charges électriques et le champ électromagnétique.* Note de M. **Louis de Broglie.**

Dans une Note déjà ancienne [1] nous avions attiré l'attention sur une hypothèse qui permettrait d'obtenir, en théorie quantique des champs, une

---

(1) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 361.

valeur finie pour l'énergie propre d'une charge électrique. Nous distinguions, comme on le fait en Mécanique ondulatoire du photon, les coordonnées X, Y, Z de la charge (composantes du vecteur $\vec{R}$) et les variables x, y, z du champ (composantes du vecteur $\vec{r}$). L'expression de l'énergie d'interaction entre la charge et le champ dans un système de référence où la charge est au repos, est alors de la forme

$$\iint V(\vec{r})\rho(\vec{R})\,\delta(\vec{r}-\vec{R})\,d\vec{r}\,d\vec{R}, \tag{1}$$

où δ est la fonction de Dirac. Le rôle de δ dans (1) est d'exprimer que le champ électromagnétique est appliqué en chaque point de l'espace à la charge qui y est présente. L'expression (1) conduit, on le sait, à une valeur infinie de l'énergie propre de la charge implicitement supposée ponctuelle. Pour éviter ce résultat, nous suggérions de remplacer la fonction en aiguille infiniment fine $\delta(\vec{r}-\vec{R})$ par une fonction en aiguille très fine $f(\vec{r}-\vec{R})$ et nous donnions comme exemple l'exponentielle Gaussienne $e^{-|\vec{r}-\vec{R}|^2/\sigma^2}$, où la constante très petite σ jouerait le rôle du rayon classique de l'électron. Cette substitution qui exprimerait une sorte d'incertitude du point d'application du champ sur la charge, conduirait à une valeur finie de l'énergie propre.

Malheureusement cette idée se heurte à des difficultés de variance relativiste. Pour les préciser, plaçons-nous au point de vue de la théorie multitemporelle de MM. Dirac, Fock et Podolsky ([2]) qui introduit des temps distincts t et T pour le champ et pour la charge. La variance relativiste correcte de l'expression (1) est mise en évidence par le fait qu'on peut l'écrire dans un système galiléen quelconque

$$\left|\iint \sum_{\mu} A_\mu(x, y, z, t)\, j_\mu(XYZT)\left(-\frac{1}{4\pi c}\,\frac{\partial D(0)}{\partial t}\right)dx\,dy\,dz\,dX\,dY\,dZ\right|_{t=T} \tag{2}$$

où D(0) est la forme que prend pour $k_0 = 0$ la fonction singulière invariante de Pauli-Heisenberg

$$D(k_0) = -\frac{1}{2\pi^2}\int \frac{\sin\left[kc(t-T)-\vec{k}(\vec{r}-\vec{R})\right]}{k}\,d\vec{k} \tag{3}$$

avec $k^2 = |\vec{k}|^2 + k_0^2$ ([3]). On a, en effet, pour toute valeur de k_0

$$\left|\frac{1}{c}\,\frac{\partial D(k_0)}{\partial t}\right|_{t=T} = -4\pi\delta(\vec{r}-\vec{R}). \tag{4}$$

([2]) *Voir* par exemple, Louis de Broglie, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, 1949, Chap. XIII. Nous supposons nulle la masse du photon, ce qui ici ne change rien d'essentiel.

([3]) *Mécanique ondulatoire du photon*, p. 118.

Or, si l'on veut remplacer dans (1) la fonction δ par une fonction en aiguille infiniment fine, on ne peut plus trouver une forme analogue à (2) assurant la variance relativiste correcte.

La lecture d'un récent mémoire de M. Feynman ([4]) nous a amené à reprendre l'étude de ce problème. Guidé dans ce choix par les suggestions de M. Feynman et d'autres auteurs, nous emploierons les potentiels de Wentzel ([5]) (potentiels réels en unités non rationalisées) donnés par les formules suivantes

$$(5)\qquad A_\mu(x, y, z, t, X, Y, Z, T) = -\varepsilon\int_{-\infty}^{X_\mu}[D(0) - D(k_0)]\,dX_\mu,$$

l'intégration étant prise le long de la ligne d'Univers de la charge. Les A_μ satisfont aux relations

$$(6)\qquad \Box A_\mu \equiv -k_0^2\varepsilon\int_{-\infty}^{X_\mu} D(k_0)\,dX_\mu;\qquad \sum_\nu \frac{\partial A_\nu}{\partial x_\nu} = \varepsilon[D(0) - D(k_0)].$$

De la définition des champs en notation d'Univers

$$F_{\mu\nu} = \frac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\nu},$$

nous tirons

$$\sum_\nu \frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} = \frac{\partial}{\partial x_\mu}\sum_\nu \frac{\partial A_\nu}{\partial x_\nu} - \sum_\nu \frac{\partial^2 A_\mu}{\partial x_\nu^2},$$

d'où pour $\mu = 4$

$$(7)\qquad \operatorname{div}\vec{E} = -\varepsilon\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}[D(0) - D(k_0)] + k_0^2\varepsilon\int_{-\infty}^{cT} D(k_0)\,d(cT)$$

En posant $t = T$ (égalisation des temps), on trouve en vertu de (4)

$$(8)\qquad \operatorname{div}\vec{E} = k_0^2\varepsilon\left|\int_{-\infty}^{cT} D(k_0)\,d(cT)\right|_{T=t}.$$

Calculons le second membre dans un système de référence où la charge est immobile. A partir de la définition (3), on obtient avec l'aide du théorème des résidus

$$(9)\qquad \left|\int_{-\infty}^{cT} D(k_0)\,d(cT)\right|_{T=t} = \left[\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \frac{|\vec{k}|^2\,d|\vec{k}|}{|\vec{k}|^2 + k_0^2}\int_0^\pi e^{-i|\vec{k}||\vec{r}-\vec{R}|\cos\theta}\sin\theta\,d\theta\right] + \text{conj.}$$
$$= \frac{e^{-ik_0|\vec{r}-\vec{R}|}}{|\vec{r}-\vec{R}|}$$

([4]) R. P. Feynman, *Physical Review*, **74**, 1948, p. 939, où l'on trouvera une bibliographie de la question.

([5]) *Mécanique ondulatoire du photon*, p. 197 et suiv.

d'où, d'après (8),

$$\operatorname{div} \vec{E} = 4\pi\varepsilon f(\vec{r} - \vec{R}) \tag{10}$$

avec

$$f(\vec{r} - \vec{R}) = \frac{k_0^2}{4\pi} \frac{e^{-k_0|\vec{r}-\vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|}. \tag{11}$$

On vérifie que l'intégrale de f dans tout l'espace est égale à un.

L'équation (10) montre que tout se passe comme si la charge ponctuelle ε de position $\vec{R}$ était remplacée par une distribution continue de charge totale ε et de densité

$$\sigma(r) = \varepsilon \frac{k_0^2}{4\pi} \frac{e^{-k_0|\vec{r}-\vec{R}|}}{|\vec{r} - \vec{R}|}. \tag{12}$$

Il est remarquable que les fonctions f et σ ont la forme d'un potentiel de Yukawa. D'ailleurs, il est facile de vérifier qu'une distribution d'électricité de densité (12) crée au point $\vec{r}$ (le point $\vec{R}$ étant pris pour origine) le potentiel scalaire

$$V(r) = \varepsilon \frac{1 - e^{-k_0 r}}{r} \tag{13}$$

qui est la différence d'un potentiel coulombien et d'un potentiel de Yukawa, résultat en accord avec l'hypothèse faite en introduisant la forme (5) des potentiels.

Nous sommes ainsi amenés à substituer dans l'expression (1) la fonction $f(\vec{r} - \vec{R})$ définie par (11) à la fonction $\delta(\vec{r} - \vec{R})$, ce qui est conforme à notre suggestion de 1935.

Il est dès lors facile de trouver une valeur *finie* pour l'énergie propre d'une charge ponctuelle devenue ici équivalente à une distribution étendue de densité donnée par (12). En effet, l'énergie propre d'une telle distribution est

$$W_0 = \frac{1}{2} \iint \frac{\sigma(\vec{r}_1)\,\sigma(\vec{r}_2)}{r_{12}}\, d\vec{r}_1\, d\vec{r}_2 = \int Q(r)\,\sigma(r)\, d\vec{r}, \tag{14}$$

où $Q(r) = \int_0^r \sigma(r) 4\pi r^2\, dr$ est la charge contenue dans la sphère de rayon r.

Avec l'expression (12) de $\sigma(r)$, on trouve d'abord

$$Q(r) = \varepsilon[1 - e^{-k_0 r}(1 + k_0 r)] \tag{15}$$

puis

$$W_0 = \frac{\varepsilon^2 k_0}{4}. \tag{16}$$

Un calcul fait en interprétant les interactions coulombiennes comme dues à des échanges virtuels de photons conduit au même résultat.

Les définitions (5) peuvent être interprétées comme exprimant l'existence entre deux charges ponctuelles, en plus de l'interaction électromagnétique, d'une interaction du type mésonique ($k_0 \neq 0$). L'introduction de la densité $\sigma(\vec{r})$ et par suite celle de f dans (1) permet de faire les calculs d'interaction comme si l'interaction électromagnétique existait seule.

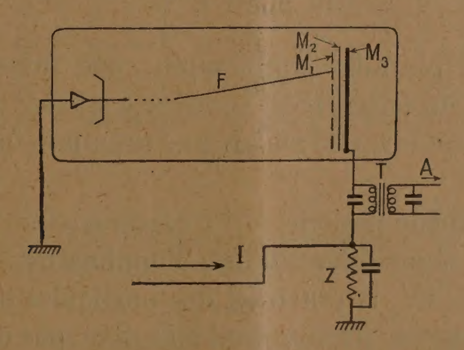
RADIOÉLECTRICITÉ. — *Images différentielles*.
Note (*) de M. **René Barthélemy**.

La propriété, connue depuis une dizaine d'années dans les analyseurs à électrons lents, présentée par le faisceau d'analyse d'être modulé par une charge préalablement déposée sur une cible isolée, procure une solution du problème de la transmission des seules variations du contenu d'une image, la partie constante n'étant pas répétée par l'analyse périodique.

Une expérience, récemment décrite par Weimer et Zworykin, a utilisé le tube dénommé *Image-Orthicon* et a démontré que l'inscription enregistrée sur la cible en verre de cet appareil ne fournissait, dans le faisceau de retour à électrons lents, que les impulsions dues aux variations intervenues entre deux analyses. Le système assez complexe, exige, en plus des accessoires normaux du tube et du contrôle, une source de lumière pulsante agissant sur la photocathode d'entrée.

Le dispositif de l'isoscope modulé en haute fréquence (1) m'a permis une réalisation plus simple, la même électrode pouvant servir à la fois à l'entrée et à la sortie des signaux, grâce à la sélection rendue possible par l'introduction d'une porteuse.

Le schéma (*fig.* 1) montre le principe du fonctionnement. Un isoscope,



dont le faisceau F est modulé par une tension de fréquence élevée par rapport aux signaux les plus brefs qu'on veut reproduire, est connecté par sa *plaque*

(*) Séance du 4 juillet 1949.

(1) *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 57.

signal métallique M_3 adjacente à l'isolant M_2 supportant la mosaïque M_1, à deux impédances T et Z.

La deuxième Z reçoit la modulation totale provenant par exemple d'un récepteur *Radar* dont la bande est comprise entre les très basses fréquences et quelques mégacycles, et dont on doit extraire seulement les variations. L'autre T, est constituée par un circuit sélectif présentant la même bande, mais autour d'une porteuse suffisamment élevée pour que les signaux incidents appliqués sur Z ne produisent pas de tensions appréciables dans le secondaire de T.

Le faisceau est animé d'un mouvement synchronisé sur la fréquence de récurrence de la modulation I, qui provient d'un appareil de radar.

En l'absence de modulation les particules de la mosaïque se chargent négativement par rapport à la cathode, à un potentiel de l'ordre de 2 V et la fraction du courant du faisceau qui atteint la mosaïque est pratiquement annulée après la première exploration ([2]).

La modulation est alors appliquée de telle façon que les impulsions tendent toujours à rendre positive la plaque M_3. Le couplage capacitif extrêmement serré, M_3, M_1 et la faible capacité des éléments de la mosaïque par rapport à l'enveloppe procurent à toutes les particules la même élévation momentanée de potentiel; pendant cette application le faisceau F envoie sur les éléments qu'il frappe un flux d'électrons qui ne s'annule que lorsque leur potentiel s'est abaissé de nouveau à — 2 V. On a donc ainsi chargé négativement, à des valeurs diverses, les éléments explorés pendant la durée des signaux. Lorsque ceux-ci sont supprimés, la charge subsiste et les potentiels des particules descendent au-dessous du niveau — 2 V, à diverses valeurs et restent stables si la constante de temps de l'isolant est assez grande par rapport à la période de répétition. Elle ne doit cependant pas être trop élevée, pour éviter le trainage.

Au moment de la première application, une intensité haute fréquence provenant de l'impact du faisceau est envoyée à travers le transformateur T et, à l'aide des systèmes connus, elle inscrit une première fois le diagramme de la modulation totale.

Au cours de la deuxième période, s'il n'existe aucune variation d'amplitude et de phase dans le signal périodique, l'application de la modulation va remonter au niveau — 2 V, le potentiel des particules précédemment abaissé. Le faisceau arrivant sur ces parties ne subira donc pas de variation, et aucune composante de haute fréquence ne sera transmise aux amplificateurs. Si, par exemple, il s'agit d'une image immobile, ou des échos d'obstacles fixes dans le Radar, on ne notera pas de signal important au cours de quelques explo-

---

([2]) *Onde Électrique*, décembre 1945.

rations successives. Par contre, si un décalage se manifeste dans les objets visés, il n'y a plus superposition exacte des parties négatives et une onde H. F. sera transmise, fonction du déplacement, ou de la variation d'amplitude.

La simplicité de cette méthode et de l'appareillage laissent prévoir de nombreuses applications. Toutefois, celles concernant la télévision sont encore aléatoires. Il est à noter que le tube sélecteur est plus facile à construire que l'isoscope, car la plaque conductrice M_3 peut être épaisse et non transparente, et la mosaïque ne nécessite pas de photosensibilité.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Effets nucléaires de très grande énergie dus aux rayons cosmiques*. Note (*) de M. **Louis Leprince-Ringuet**, Mlle **Françoise Bousser**, MM. **Hoang Tchang Fong**, **Louis Jauneau** et **Daniel Morellet**.

Nous avons observé, dans l'émulsion de plaques G5 spéciales Ilford, des étoiles nucléaires, provoquées par rayons cosmiques, et dans lesquelles apparaissent des gerbes plus ou moins serrées de traces voisines du minimum d'ionisation relativistes. De telles étoiles ont déjà été observées par Powell [1] à 3 500^m d'altitude, et par Cosyns, Dilworth, Occhialini et Schönberg [2].

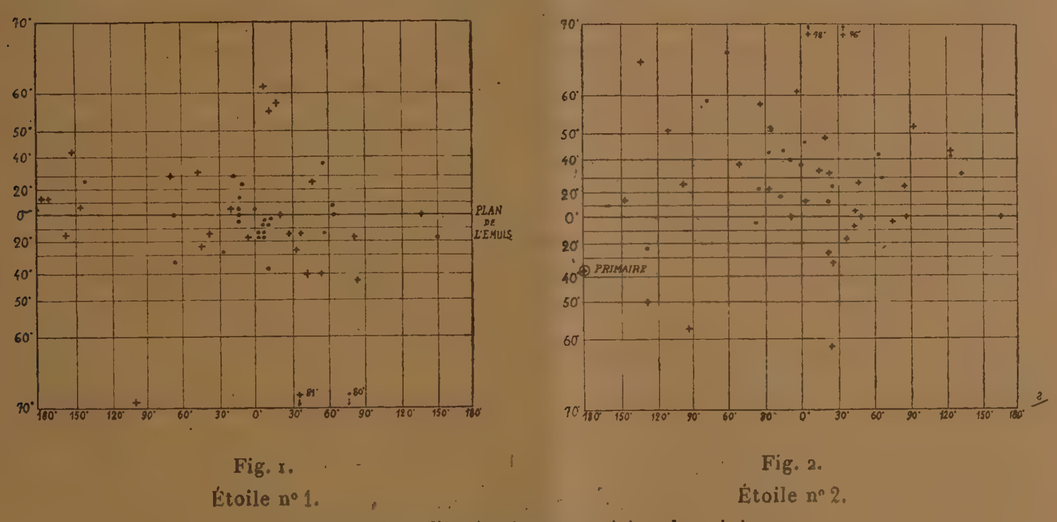


Fig. 1. Étoile n° 1.

Fig. 2. Étoile n° 2.

● branches dont l'ionisation est voisine du minimum.
+ branches fortement ionisantes.

Nous allons décrire ici les deux étoiles les plus caractéristiques obtenues au cours d'expéditions de ballons-sonde entre 25 et 35 kilomètres d'altitude. Chacune d'elles comporte un nombre de branches supérieur à 50 (55 pour

(*) Séance du 4 juillet 1949.

(1) Brown, Camerini, Fowler, Muirhead, Powell et Ritson, *Nature*, 163, 1949, p. 47.

(2) Communication privée des auteurs.

l'une, 51 pour l'autre) et contient, d'une part des branches relativistes, d'autre part des branches dont l'ionisation est forte.

Étoile n° 1. — Les branches dont l'ionisation est notable sont au nombre de 27. Elles sont réparties avec une prédominance légère vers le bas. On peut se rendre compte de la disposition de ces branches ionisantes par la projection de Mercator représentée figure 1. Les branches fortement ionisantes sont indiquées par des croix ; elles consistent en fragments nucléaires habituels, protons, particules α, etc.

Les branches relativistes sont représentées par des points. On voit qu'elles sont, pour la plupart, *très groupées* : sur les 28 que l'on observe, il y en a 17 émises dans un demi-angle de 30°, 2 entre 30 et 45°, 6 autour de 60° et 3 très aberrantes. Il n'y a pas de primaire ionisant pour cette étoile.

Étoile n° 2. — Elle comporte 17 branches relativistes et 34 branches plus ionisantes. Les traces au minimum sont *beaucoup moins groupées*.

La trace la plus caractéristique est celle indiquée par le n° 1. Elle est épaisse et possède de nombreux secondaires. On retrouve cette trace sur les quatre plaques voisines avec la même ionisation à peu de chose près. Différents arguments montrent qu'*elle se dirige vers l'étoile* et que c'est la particule correspondante qui a provoqué l'étoile.

Nous devons donc examiner les deux étoiles séparément, puisqu'elles correspondent à deux phénomènes extrêmement différents ayant le caractère commun de mettre en jeu une très grande énergie, supérieure à 10 BeV.

Analyse de l'étoile n° 1. — 1° On peut se demander quelle est la nature des particules relativistes de l'étoile 1. L'hypothèse d'une nature mésonique a été émise par Powell (¹) et semble bien être en partie valable. Il s'agirait d'une gerbe de mésons émises par un noyau nécessairement lourd.

Mais nous devons faire ici une remarque : il n'y a pas de coupure très nette entre les branches dont l'ionisation est très faible et celles dont l'ionisation est plus forte. Entre les deux, il y a un certain nombre de traces produisant une ionisation de deux à trois fois le minimum, et c'est naturellement sur ces traces que nous pourrons faire le plus facilement des tentatives de discrimination. Or, toutes celles que nous avons pu observer sur une grande longueur ($10\,000^{\mu}$ par exemple) doivent être toujours attribuées à des particules nucléaires et non à des mésons. Ainsi, lorsque l'ionisation sera de l'ordre de 3 ou supérieure, nous considérerons, sauf évidence contraire, la particule comme un proton ou un fragment léger de noyau.

Il est donc naturel de penser que, parmi les traces relativistes, il y a des protons.

2° Remarquons aussi qu'il est peu vraisemblable que dans des collisions de très grande énergie, dans lesquelles un certain nombre de mésons sont créés, l'on ait grande chance d'observer des mésons lents. Un tel méson lent exige pour apparaître la réunion simultanée de deux conditions : si l'on admet que

le phénomène peut s'étudier dans le système [G] du centre de gravité du nucléon incident et d'un nucléon du noyau, les mésons émis avec un peu d'énergie dans ce système nous apparaîtront tous comme projetés vers l'avant avec grande énergie dans le système du laboratoire; seuls, les mésons émis vers l'arrière dans le système [G] *et avec une énergie déterminée* apparaîtront comme lents. L'observation des mésons lents sera donc nécessairement un phénomène rare.

3° Il est évident, enfin, que toutes les particules relativistes ne peuvent pas être des protons dans l'étoile 1, car le nombre des charges électriques déduit des traces ionisantes serait en ce cas supérieur au numéro atomique de l'argent qui est l'élément de l'émulsion dont le Z est le plus élevé. On ne peut, dans cette étoile, considérer comme protoniques que 15 *au plus* parmi les traces relativistes; il y a donc 12 traces relativistes qui sont soit mésoniques, soit électroniques. Nous faisons l'hypothèse, dans ce qui suit, qu'aucune des traces observées n'est électronique.

Discussion. — Après ces remarques, cherchons à déduire de l'observation de l'étoile n° 1 quelques indications sur le mode de production des mésons. Pour cela, imaginons différents schémas que nous discuterons.

1er *Schéma.* — Toutes les particules relativistes sont des mésons créés en un seul acte au cours d'une interaction nucléon-nucléon. Ce schéma n'est pas acceptable. En supposant tous les mésons créés avec la même énergie dans le système du centre de gravité des deux nucléons, on trouve ([3]) la relation suivante entre le demi-angle maximum d'ouverture de la gerbe ψ_m et le nombre n de mésons :

$$\sin\psi_m = \frac{2}{nkr}, \qquad \text{avec} \quad r = \frac{m\ \text{méson}}{\text{M proton}} = \frac{1}{6,5}$$

et $1/k$ étant la fraction de l'énergie disponible utilisée pour la création des mésons.

On peut avoir sur la valeur de k une idée en examinant les fragments nucléaires à forte ionisation et l'on peut estimer à 15 % la fraction de l'énergie dépensée pour autre chose que la création des mésons.

Si nous appliquons à la gerbe observée ces considérations, nous voyons qu'il est impossible d'attribuer la formation de tous les mésons à une collision unique nucléon-nucléon, car l'angle de la gerbe est trop ouvert.

Il ne peut donc s'agir d'une production multiple en un seul acte de tous les mésons, si les particules relativistes sont toutes considérées comme des mésons.

Cette conclusion est un peu moins décisive si l'on pense que les particules relativistes les plus aberrantes sont des protons émis par collision par le primaire ou le nucléon heurté, après création de la gerbe de mésons.

([3]) Cl. Peyrou, B. d'Espagnat et L. Leprince-Ringuet, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1777.

2e *Schéma.* — Une première production multiple en un seul acte d'environ 15 mésons, suivie d'une ou de deux autres productions de moindre multiplicité dans le même noyau.

Après la première multiplicité, une seconde peut être envisagée dans le même noyau, mais l'énergie étant plus faible, le rabattement relativiste sera moins accusé et cette seconde gerbe, de quelques mésons seulement, apparaîtra comme moins groupée que la première. Si nous considérons la partie la mieux groupée de la gerbe, et si nous l'attribuons à un phénomène multiple en un seul acte, nous aurons à considérer la présence de 15 mésons rapides environ dans un cône dont le demi-angle au sommet et de 30°. En prenant pour $1/k$ la valeur 0,8, nous trouvons que $\sin\psi_m = 0,6$ environ, c'est-à-dire que le demi-angle maximum de la gerbe doit être de 40°. Cela va bien avec les hypothèses admises précédemment.

Le schéma indiqué, c'ést-à-dire production pluralo-multiple des mésons, paraît admissible, il peut être d'ailleurs précisé par les considérations suivantes :

Un schéma pluralo-multiple implique, en effet, la mise en mouvement très rapide d'un nombre de nucléons d'autant plus grand que les multiplicités sont moins importantes.

Comme l'observation de l'étoile n° 1 nous autorise à envisager *au plus* une douzaine de protons très rapides et qu'il faut, d'après la remarque n° 1, envisager un nombre appréciable de protons parmi les traces relativistes, nous sommes conduits à partager ces 28 traces en 10 protons et 18 mésons environ. La première multiplicité de mésons serait donc moins nombreuse que prévu et serait suivie par un *petit nombre de mutiplicités faibles*, des nucléons relativistes étant émis en même temps. Il faut aussi penser que certains nucléons rapides peuvent être émis par collision : donc le nombre de multiplicités successives ne saurait dépasser quelques unités.

Si l'on fait un bilan de l'énergie totale dépensée dans ce phénomène, on trouve qu'elle est supérieure à 12 BeV et peut-être beaucoup plus grande.

L'hypothèse n° 2, avec plusieurs productions multiples de mésons dans le même noyau et libération de protons relativistes, paraît en assez bon accord avec les résultats de Butler (4), qui trouve une grande proportion de particules positives relativistes dans les gerbes pénétrantes observées avec son dispositif.

Elle est aussi en accord avec les calculs de Lewis, Oppenheimer (5), en considérant les mésons produits comme pseudoscalaires.

Analyse de l'étoile n° 2. — On peut d'abord étudier la trace par les méthodes qui ont été indiquées par Bradt (6).

---

(4) BUTLER, Communication privée.

(5) LEWIS, OPPENHEIMER et WOUDUYSEN, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 127.

(6) FRIER LOFGREN, NEY et OPPENHEIMER, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1818; BRADT et PETER, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1828.

Cette étude est assez facile à faire, parce que la trace est visible sur quatre plaques successives. Elle est à peu près au minimum d'ionisation correspondant à sa charge et l'on trouve que le Z de la particule est compris entre 14 et 20; l'énergie de cette trace est au moins de 10 BeV, c'est elle qui est à l'origine de l'étoile.

On peut se demander quelle est ici la nature des particules relativistes; il ne semble pas nécessaire d'admettre qu'il y ait des mésons créés, tout d'abord il n'y a pas de groupement bien caractéristique de ces traces; en second lieu, si l'on compte une charge de 17 unités pour la particule incidente et si l'on admet qu'un noyau d'argent a été heurté par cette particule avec pulvérisation de l'ensemble, on doit retrouver $17 + 47 = 64$ charges dans les produits de l'explosion. Or, on observe effectivement 51 particules : l'on doit supposer que quelques traces relativistes sont perdues par suite de leur inclinaison et aussi que 1/5 à 1/4 des traces plus ionisantes sont doublement chargées. Cela conduit à envisager $34 + 6 + 17 + 5$ environ charges émises. Nous sommes donc tout près des 64 charges que l'on doit envisager uniquement par pulvérisation de l'ensemble du noyau incident et du noyau d'argent. D'autre part, la considération du bilan d'énergie et d'impulsion est également en faveur de la nature protonique des particules relativistes. Enfin, l'énergie individuelle des nucléons du noyau incident est relativement faible, de l'ordre de 500 MeV, et la probabilité de production de mésons par des nucléons de cette énergie est faible.

Nous devons donc admettre *qu'il n'y a pas, ou très peu, de mésons produits*, et que le phénomène observé est dû uniquement aux protons ou fragments nucléaires légers préexistants dans les deux particules lourdes. Comme on le voit, ce phénomène est extrêmement différent du phénomène précédent dans lesquels l'énergie du nucléon incident, vraisemblablement un neutron, était supérieure à 10 milliards d'eV. Signalons que deux étoiles produites par particules lourdes rapides ont déjà été observées avec des plaques moins sensibles.

ÉLECTROCHIMIE. — *Décomposition par le courant électrique de quelques sels peu solubles*. Note de MM. **Pierre Jolibois** et **Victor Spreter**.

Dans une Note antérieure [1] l'un de nous a montré qu'une électrolyse effectuée dans l'eau distillée pouvait, dans certaines circonstances, décomposer avec un excellent rendement faradique, les sels d'un métal dont l'oxyde basique est facilement réductible. L'insolubilité du sel, comme nous l'avons montré, n'est pas un obstacle à cette décomposition. Nos expériences avaient en effet porté principalement sur le chlorure de plomb et le chlorure d'argent.

---

(1) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1149.

Nous avons étendu ces recherches à d'autres sels d'argent, de plomb et de cuivre particulièrement peu solubles.

Les essais effectués avec le sulfate, le phosphate et l'arséniate d'argent nous ont montré que ces sels se décomposent en argent métallique, avec libération de l'acide correspondant, en quantités stœchiométriques imposées par la loi de Faraday. L'acide ainsi mobilisé se retrouve intégralement, puisqu'il ne subit aucune décomposition du fait de l'oxygène libéré à l'anode. Tant qu'il reste du sel non décomposé, il n'y a aucun dégagement d'hydrogène à la cathode.

Au début de l'expérience, la tension nécessaire à l'électrolyse est très élevée, en raison de la grande résistance du liquide; elle diminue progressivement avec la libération de l'acide et l'augmentation de la conductibilité qui en résulte.

Avec l'oxalate d'argent également, la réduction est totale, mais par suite de la faible conductibilité de l'acide oxalique, la tension d'électrolyse demeure élevée.

Avec l'iodure d'argent, la réaction présente certaines particularités; comme nous l'avons constaté à propos du chlorure, 1/5 environ de l'acide iodhydrique formé au cours de l'électrolyse migre vers l'anode et au contact de celle-ci se transforme en iode sous l'influence de l'oxygène naissant qui s'y dégage. Le liquide brunit d'abord au contact même de l'anode; puis peu à peu l'iode dissous se diffuse progressivement vers la cathode en sens inverse de la marche des ions $\bar{I}$, ce qui n'est pas étonnant, puisque l'iode libre n'est en rien soumis au champ électrique. La coloration n'atteint pas le mélange argent-iodure d'argent; une zone d'environ 1^{cm} reste incolore; cela tient à ce que l'iode est immédiatement absorbé par l'argent métallique. Il en est de même d'une partie importante de l'acide iodhydrique formé au contact de la cathode. Par conséquent, ce dernier, au lieu d'être, compte tenu de la portion qui s'est dirigée vers l'anode, dans les proportions relatives à la loi de Faraday, correspond à un rendement électrique très inférieur à celui prescrit par cette loi. La réaction chimique d'absorption de l'acide iodhydrique par l'argent, est une réaction d'équilibre connue et antérieurement étudiée avec précision par H. Danneel (²).

Avec le cyanure d'argent, qui n'est pas un électrolyte, nous avons obtenu des résultats négatifs. Le chromate d'argent ne peut être décomposé qu'en ajoutant une petite quantité d'acide chlorhydrique juste suffisante pour que du chlorure d'argent puisse se former et être lui-même l'objet de la décomposition.

Le fluorure de plomb se décompose avec la même facilité que le chlorure de

(²) H. Danneel; *Z. phys. Chem.*, 33, 1900, p. 415.

plomb, tandis que le sulfate, le phosphate et le chromate sont attaqués très lentement en même temps qu'il se produit un abondant dégagement d'hydrogène corrélatif d'un très mauvais rendement faradique.

Comme dans le cas cité plus haut du chromate d'argent, quelques gouttes d'acide chlorhydrique catalysent la réaction qui devient régulière avec un dépôt quantitatif de plomb et un dégagement d'hydrogène qui cesse brusquement d'être nul lorsque le métal est entièrement déposé.

Avec le phosphate de cuivre, nous obtenons exactement le même résultat avec une légère addition d'acide chlorhydrique.

Il est à noter qu'avec les acides fluorhydrique, arsénique, sulfurique, phosphorique, le rendement électrochimique en métal et en acide est le même pour les deux produits; car l'action oxydante de l'anode sur ces acides est sensiblement nulle.

Cette technique permet d'envisager à la température ordinaire, une préparation de l'acide sulfurique à partir du sulfate de calcium, en dépensant simplement du chlore et des kilowatts.

Si l'on fait réagir le chlorure de plomb sur le gypse en présence d'eau, on obtient très facilement le sulfate de plomb.

Comme on l'a vu plus haut, ce dernier peut être décomposé en acide sulfurique et plomb métallique. Il faut alors, à partir du métal, régénérer le chlorure de plomb par l'action de chlore libre.

M. **Albert Demolon** fait hommage d'un Ouvrage qu'il vient de publier, en collaboration avec M. Albert Marquis, intitulé : *Le phosphore et la vie*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Les corps gras. Constantes et données numériques des corps purs de la chimie des corps gras, par A. Parisot. Préface de J.-P. Sisley.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les fonctionnelles linéaires. Classe régulière de fonctions. Intégration.* Note de M. **Otton Martin Nikodým**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Nous reprenons les notions et les dénominations de la Note précédente [1]. Appelons (*C*), *classe régulière* (*cl. rég*). *de fonctions sur* 1, lorsque 1 est un

---

[1] *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 16.

ensemble (abstrait) non vide, et si les conditions suivantes se trouvent satisfaites : 0° si $f(s) \in (C)$, $f(s)$ est définie pour tous les $s \in 1$ et a des valeurs réelles : 1° si $f(s)$, $g(s) \in (C)$, et λ est un nombre réel, alors $f(s) + g(s) \in (C)$, $\lambda f(s) \in (C)$; 2° si $f_1(s) \geqq f_2(s) \geqq \ldots$ et $g_1(s) \leqq g_2(s) \leqq \ldots$ appartiennent à (C) et convergent sur 1 vers $h(s)$, alors $h(s) \in (C)$; 3° si $f(s) \in (C)$, alors $|f(s)| \in (C)$; 4° $f(s) = \text{const.} = 1$ appartient à (C). Si (G) est une *p. t.* sur 1, et $(C)_G$ est la classe de ses *fc. p. con.*, alors $(C)_G$ est une *cl. rég.* sur 1 ; il en est de même pour la classe $(C)_{Gb}$ des fonctions *p. con.* et bornées.

L'intersection d'un nombre quelconque de classes régulières sur 1 est une *cl. rég.* sur 1. Si (D) est une classe non vide quelconque de *fc.* sur 1, il existe une plus petite *cl. rég.* sur 1, comprenant (D).

Si (C) est une *cl. rég.* sur 1 et (G) est la classe de toutes les images inverses $x^{-1}(\alpha)$ où $x \in (C)$ et α est un sous-ensemble ouvert de $(-\infty, +\infty)$, alors $(G) = (G^\star)$ est une *p. t.* réduite et, la classe $(C)_{Gb}$ de toutes les *fc. p. con.* par rapport à (G) et bornées coïncide avec la classe $(C)_b$ de toutes les fonctions bornées de (C). Si (C_1) est une classe de fonctions satisfaisant aux conditions 0°, 1°, 3°, 4° et à 2° *a* : la limite d'une suite uniformément convergente de fc. de (C_1) appartient toujours à (C_1), la classe (C_1) n'est pas nécessairement régulière ; la plus petite *cl. rég.* contenant $(C_1)_b$ se compose de toutes les fonctions *ambiguës* bornées [$x(s)$ telles qu'il existe deux suites $f_n(s)$, $g_n(s)$ monotones de $(C_1)_b$, comme dans 2°, tendant vers $x(s)$].

2. Soit (A) une tribu (simplement) additive de sous-ensembles de 1, où $1 \in (A)$. Nous ne considérerons que des fonctions réelles $f(s)$ définies partout sur 1. Nous dirons que $f(s)$ *s'accorde avec* (A) lorsque les ensembles $\hat{s}\{f(s) < \lambda\}$, $\hat{s}\{f(s) > \lambda\}$ appartiennent à (A), et cela quel que soit λ réel. Si $f(s)$ s'accorde avec (A), il en est de même pour $|f(s)|$, $f(s) \cup \mu$, $f(s) \cap \mu$ pour tout μ réel. Soit $|f(s)| \leqq M$ où $f(s)$ s'accorde avec (A). Par *l'envergure* d'une partition finie $\lambda_0 = -N < \lambda_1 < \ldots < \lambda_n = N$ de $(-N, N)$ où $N > M$ nous entendrons le nombre $\max(\lambda_i - \lambda_{i-1})$, $(i = 1, \ldots, n)$. Posons $a_i = \hat{s}\{\lambda_{i-1} < f(s) \leqq \lambda_i\}$, $b_i = \hat{s}\{f_{i-1} \leqq f(s) < \lambda_i\}$ et choisissons η_i de manière qu'on ait $\lambda_{i-1} \leqq \eta_i \leqq \lambda_i$.

Soit $\sigma(a)$ une fonction simplement additive et bornée d'ensemble a, définie pour tous les $a \in (A)$. Soit $\sigma^\star(a)$, où $a \in (A)$, la borne supérieure des nombres $\Sigma_{j=1}^{m} |\sigma(c_j)|$ où $c_1 + \ldots + c_m = a$, $c_i c_j = 0$ pour $i \neq j$, $c_j \in (A)$ $(m = 1, 2, \ldots)$. Les sommes $\Sigma_i \eta_i \sigma(a_i)$, $\Sigma_i \eta_i \sigma(b_i)$ tendent vers une limite bien déterminée lorsque l'envergure tend vers 0. Cette limite sera désignée par $\int f(s)\, d\sigma$. On a $|\int f(s)\, d\sigma| \leqq M\sigma^\star(1)$.

3. Cette intégrale du type de Fréchet, basée sur une mesure réelle simplement additive et bornée, peut être généralisée par la méthode connue de M. de la Vallée-Poussin. En effet soit $f(s)$ une fonction, non nécessairement bornée, s'accordant avec (A). Soit $0 < M_n \to \infty$, $0 < N_n \to \infty$ $(n = 1, 2, \ldots)$ et, posons $f_n(s) = (|f(s)| \cap N_n) \cup (-M_n)$. Lorsque $\lim_n \int f_n(s)\, d\sigma^\star$ existe, convenons de dire que $f(s)$ *est σ-sommable*.

Alors la limite $\lim_n \int [f(s) \cap N_n \cup (-M_n)]\, d\sigma$ existe indépendamment du choix de M_n et N_n, et elle sera désignée par $\int f(s)\, d\sigma$. Si $f(s)$ est σ-sommable, on a $\int \lambda f(s)\, d\sigma = \lambda \int f(s)\, d\sigma$ et $|\int f(s)\, d\sigma| \leq \int |f(s)|\, d\sigma^\star$. Si $f(s)$, $g(s)$ sont σ-sommables et si $f(s) + g(s)$ s'accorde avec (A), alors

$$\int [f(s) + g(s)]\, d\sigma = \int f(s)\, d\sigma + \int g(s)\, d\sigma.$$

Dans le cas où $(A) = (B)_G$ et où (G) est une *p. t.* sur 1, les fonctions *p. con.* s'accordent toujours avec (A) et, par conséquent, l'intégrale est additive en cas de σ-sommabilité de f et g. Remarquons que le procédé ordinaire de Lebesgue pour définir les intégrales de fonctions non bornées donne une sorte d'intégration différente de celle-ci et, de plus, l'intégrale correspondante n'est pas additive.

4. Si l'on pose $U(f) = \int f(s)\, d\sigma$ pour toutes les $f(s)$, *p. con.* par rapport à la *p. t.* (G) et σ-sommables, $U(f)$ représente une fonctionnelle linéaire qui est continue par rapport à la convergence uniforme. La classe $(C)_{G,6}$ de ces fonctions se trouve organisée en un espace vectoriel de Fr. Riesz-Banach, si l'on introduit la norme $\|f\| = \int |f(s)|\, d\sigma^\star$, deux vecteurs f, g étant considérés comme égaux, $f =_\sigma g$, lorsque $\int |f(s) - g(s)|\, d\sigma^\star = 0$. Cet espace n'est pas nécessairement complet, mais il peut être complété, si l'on introduit des êtres fonctionoïdes convenables [2]. $U(f)$ est continue, dans l'espace indiqué, par rapport à la norme, et on a $\|U\| = \sigma^\star(1)$.

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *La section efficace des collisions nucléon-nucléon dans la théorie super-multitemporelle (méson pseudo-scalaire).* Note de MM. **Maurice Jean** et **Jacques Prentki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons calculé la section efficace des collisions nucléon-nucléon, en nous appuyant sur les théories récentes de Tomonaga-Schwinger-Feynman-Dyson [1] et en introduisant uniquement le champ mésique pseudo-scalaire. Dans le cadre de la théorie symétrique de Kemmer, la densité du Lagrangien total a pour expression [2] :

$$\mathrm{L} = -\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_\mu}\right)^2 + \varkappa^2\psi^2\right\} - \frac{\hbar c}{i}\bar{\varphi}\left\{\gamma_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \varkappa_N\right\}\varphi + \mathbf{R}\boldsymbol{\psi} + \mathbf{P}_\mu \frac{\partial\boldsymbol{\psi}}{\partial x_\mu},$$

où les caractères gras représentent les vecteurs de l'espace des spins isotopiques, ψ est le champ pseudo-scalaire, φ le champ de nucléons,

---

(2) Otton M. Nikodým, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 375-377, 458-460 et 541-543.

(1) Tomonaga et coll., *Progr. Theor. Phys.*, 1946-1948 *passim*; Schwinger, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1439; *ibid.*, 75, 1949, p. 651; Dyson, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 486 et 1736.

(2) Møller et Rosenfeld, *Det. Kgl. Danske Vid.* **17**, n° 8, 1940.

$\mathbf{R} = f_1 \bar{\varphi} \boldsymbol{\tau} \gamma_5 \varphi$ et $\mathbf{P}_\mu = (f_2/\varkappa) \bar{\varphi} \boldsymbol{\tau} \gamma_5 \gamma_\mu \varphi$ sont les sources, $\varkappa$ et $\varkappa_N$ sont respectivement les masses réduites des mésons π et des nucléons, f_1 et f_2 sont les constantes de couplage ayant les dimensions d'une charge. En utilisant soit la méthode de Miyamoto ([3]), soit celle de Matthews ([3]), on obtient, dans la représentation d'interaction, l'équation du mouvement :

$$(1) \qquad i\hbar c \frac{\delta \Psi[\sigma]}{\delta \sigma(x)} = \mathrm{H}(x) \Psi[\sigma],$$

avec

$$(2) \qquad \mathrm{H}(x) = -\mathbf{R}\psi - \mathbf{P}_\mu \frac{\partial \psi}{\partial x_\mu} + \frac{1}{2}(\mathbf{P}_\mu \eta_\mu)^2.$$

où η_μ sont les composantes de la normale à la surface du genre espace σ au point x. En ce qui concerne l'intégrabilité du système d'équations représenté par (1), il faut toutefois remarquer que l'on a éliminé les difficultés liées au champ mésique, mais que celles qu'on rencontre en électrodynamique quantique subsistent ([4]).

Le calcul a été effectué par la méthode de Schwinger et par celle de Dyson et ces deux méthodes conduisent bien aux mêmes résultats. A partir de l'hamiltonien (2) on peut trouver la matrice S de Heisenberg, au second ordre, de laquelle on déduit aisément la section efficace ([5]). Le calcul montre, en utilisant les équations du mouvement des nucléons dans la représentation d'interaction ainsi que les relations de commutation des grandeurs de champ sur la surface σ, que le terme de couplage pseudo-vectoriel se ramène à un terme de couplage pseudo-scalaire et que le terme d'interaction directe $(\mathbf{P}_\mu \eta_\mu)^2$ peut être complètement éliminé. Les deux constantes d'interaction f_1 et f_2 se ramènent ainsi à une constante unique $f_3 = f_1 + 2(\varkappa_N/\varkappa) f_2$. Nous avons calculé la section efficace différentielle pour un système de référence quelconque, en première approximation de Born. Dans le cas particulier du système du centre de gravité, elle se réduit à

$$(3) \quad dQ = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{f_3^2}{\hbar c} \right)^2 \frac{\mathrm{K}^4}{\varepsilon^2} \times \left\{ a \frac{\sin^4 \frac{\theta}{2}}{\left[4\mathrm{K}^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \varkappa^2 \right]^2} + b \frac{\cos^4 \frac{\theta}{2}}{\left[4\mathrm{K}^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} + \varkappa^2 \right]^2} + c \frac{\sin^2 \frac{\theta}{2} \cos^2 \frac{\theta}{2}}{\left[4\mathrm{K}^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \varkappa^2 \right]\left[4\mathrm{K}^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} + \varkappa^2 \right]} \right\} d\Omega,$$

([3]) Miyamoto, *Progr. Theor. Phys.*, 3, 1948, p. 124; Matthews, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1270.

([4]) Rayski, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 196.

([5]) Møller, *Det. Kgl. Danske Vid.*, 23, n° 1, 1945.

où $a = b = c = 1$ dans le cas de la diffusion proton-proton ou neutron-neutron et $a = 1$, $b = 4$, $c = -2$ dans le cas de la diffusion neutron-proton. ε et K sont respectivement l'énergie et le moment réduits des nucléons et θ l'angle de diffusion. On a, pour la section efficace totale,

$$(4)\qquad Q = \frac{1}{32\pi}\left(\frac{f_3^2}{\hbar c}\right)^2 \frac{1}{\varepsilon^2}\left\{(a+b)\left[\frac{4(2K^2+\varkappa^2)}{4K^2+\varkappa^2} + \frac{\varkappa^2}{K^2}\, ln \frac{\varkappa^2}{4K^2+\varkappa^2}\right] + c\left[2 + \frac{\varkappa^2(4K^2+\varkappa^2)}{2K^2(2K^2+\varkappa^2)}\, ln \frac{\varkappa^2}{4K^2+\varkappa^2}\right]\right\}.$$

Les distributions angulaires sont très sensibles au caractère de charge de la théorie. On trouve sans difficulté que les sections efficaces se déduisent des expressions (3) et (4) à l'aide du tableau suivant

	Collision $n-n$ ou $p-p$.			Collision $n-p$.		
Théorie chargée....	$a = 0$,	$b = 0$,	$c = 0$,	$a = 0$,	$b = 4$,	$c = 0$.
Théorie neutre.....	$a = 1$,	$b = 1$,	$c = 1$,	$a = 1$,	$b = 0$.	$c = 0$.

Il peut être intéressant de calculer le potentiel d'interaction entre deux nucléons. On obtient son élément de matrice dans l'espace des moments, à l'approximation de Born, en utilisant l'hamiltonien du second ordre résultant de la théorie de Schwinger. Dans le système du centre de gravité cet élément de matrice se réduit à l'expression donnée par Van Hove [6]. Dans le calcul de la matrice S, on rencontre des termes correspondant au terme virtuel du second ordre de Van Hove qui ne contribuent donc pas à la section efficace. Pour cette raison, cette dernière dépend uniquement de la constante f_3.

PYROTECHNIE. — *Relation entre le potentiel et la vitesse de combustion des poudres colloïdales.* Note (*) de MM. **Henri Muraour** et **Gabriel Aunis**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Nous avons antérieurement montré [1] que la vitesse de combustion d'une poudre colloïdale (diminution d'épaisseur des tubes, brins cylindriques ou lames, en millimètres par seconde, sous une pression constante de 1000 kg/cm²), peut se calculer facilement par la formule $\log V = 1,37 + 0,27\,(T/1000)$. On pouvait se demander si une relation analogue existe entre la vitesse de combustion et le potentiel Q d'une poudre, Q étant le nombre de grandes calories dégagées, à volume constant, par la décomposition d'un kilogramme d'explosif, l'eau étant supposée vaporisée et la composition gazeuse étant calculée d'après l'équilibre thermodynamique à la température d'explosion, la dissociation

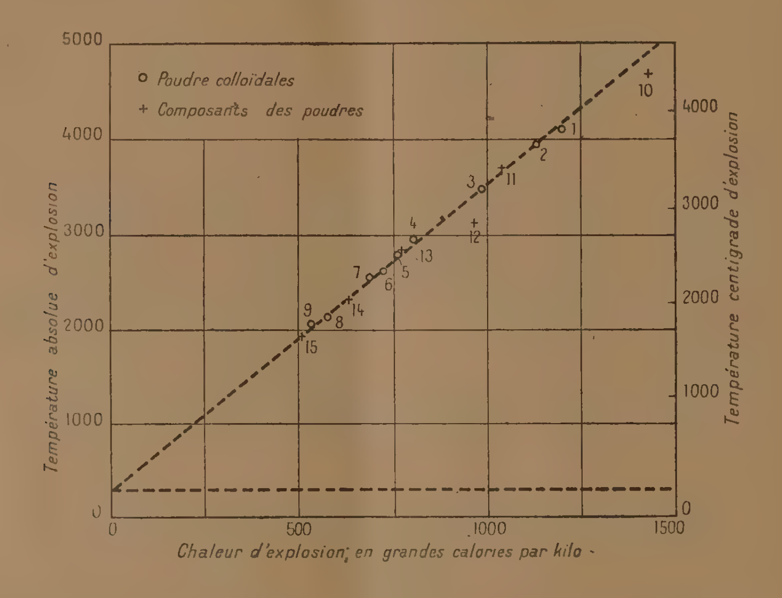
---

(6) Van Hove, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1519.

(*) Séance du 27 juin 1949.

(1) *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 289; *Chimie et Industrie*, 50, 1943; p. 105 et 168; *Mémorial de l'Artillerie française*, 20, 1946, p. 637.

étant négligée. Nous avons effectué ces calculs de T et de Q pour une série de poudres de compositions très différentes et pour divers composants de ces poudres. Nous avons porté sur le graphique annexé à cette Note, en abscisses les valeurs de Q et en ordonnées les valeurs de T correspondantes. Ce graphique montre *qu'il existe une relation linéaire entre ces deux caractéristiques pour toutes les poudres dont la température d'explosion est comprise entre* 2000 *et* 4000°K. A partir de Q, le logarithme de V se calcule par la formule $\log V = 1,47 + 0,846\,(Q/1000)$. Le tableau annexé permet de comparer, pour différentes poudres, les valeurs de V calculées, soit à partir de T, soit à partir de Q; l'accord est satisfaisant. Inversement Q peut se calculer à partir de la vitesse de combustion par la formule $Q = 1\,182 \log V - 1\,737$.



Il est important de remarquer que Q représente ici le potentiel calculé et non le potentiel expérimental déterminé en faisant brûler la poudre en atmosphère inerte dans une bombe calorimétrique. Dans ce dernier cas la condensation de la vapeur d'eau et les réactions qui se produisent pendant la période de refroidissement, formation de méthane par exemple, augmentent la valeur de Q.

Nous avons fait figurer sur le tableau le quotient du potentiel Q par la température centigrade d'explosion. *On remarquera que ce quotient est, à peu de choses près, constant et qu'il est égal en moyenne à* 306. *On voit que la capacité calorifique moyenne des gaz émis par* 1kg *de poudre, entre* 0°C *et la température d'explosion, est constante quelle que soit la composition de la poudre.*

On doit noter :

1° Que les chaleurs spécifiques moyennes par kilogramme (et non par molécule) sont approximativement les mêmes pour CO_2, CO et N_2; elles sont plus fortes pour H_2O et encore plus fortes pour H_2 = (chaleur spécifique

moyenne par kilogramme entre 0 et 4000° C : CO_2 : 268; CO : 229; N_2 : 227; H_2O : 538; H_2 : 2970).

2° Que le volume spécifique des gaz et par suite le nombre total de molécules par kilogramme est plus faible pour les poudres chaudes.

Il se produit ainsi une compensation.

	Numéro du graphique.	Substance.	Q. Chaleur d'explosion (kcal/kg).	T. Température absolue d'explosion (°K).	C (*).	V. Vitesse de combustion calculée (mm/sec) d'après T.	d'après Q
Poudres colloïdales	1	Balistite 50/50	1 201	4 123	312	303	306
	2	» 58/42	1 137	3 932	311	270	270
	3	Poudre sans dissolvant (SD)	988	3 479	308	204	202
	4	» B	802	2 955	299	147	141
	5	» SD italienne	762	2 790	303	133	130
	6	» SD à la nitroguanidine	728	2 628	309	120	122
	7	» SD	692	2 568	302	116	113
	8	» SD	577	2 144	309	89	91
	9	» SD	534	2 065	298	85	83
Composants	10	Tétranitropentaérythrite	1 416	4 694	320	–	–
	11	Nitrocellulose à 14 % d'azote	1 037	3 709	302	–	–
	12	Dinitrate de diéthylèneglycol	955	3 154	333	–	–
	13	Nitrocellulose à 12 % d'azote	766	2 821	301	–	–
	14	Nitroguanidine	637	2 342	308	–	–
	15	Nitrocellulose à 10 % d'azote	507	1 982	297	–	–

(*) Capacité calorifique moyenne des gaz entre 273°K et T°K (kcal/degrés × kg).

Composition des poudres colloïdales. — **1.** NC à 12 : 50; NG : 50. — **2.** NC à 12 : 58; NG : 42. — **3.** NC à 12 : 47; NG : 47; Ce : 6. — **4.** NC mélangée à 12,66 : 98,5; diphénylamine : 1,5. — **5.** NC à 12,6 : 62; NG : 28; Ce : 10. — **6.** Poudre à base de dinitrate de diéthylèneglycol contenant 25 % de nitroguanidine et 3 % de Ce. — **7.** NC à 11,7 : 66; NG : 25; Ce : 9. — **8.** Poudre à base de dinitrate de diéthylèneglycol contenant 7 % de Ce et 2 % de vaseline. — **9.** NC à 11,7 : 60; NG : 25; Ce : 15.

Abréviations : NC à 12 = nitrocellulose à 12 % d'azote. — NG = nitroglycérine. — Ce = centralite (diéthyldiphénylurée symétrique).

MAGNÉTISME. — *Sur la variation du moment et du point de Curie du palladium hydrogéné.* Note (*) de M. **Jules Wucher**, présentée par M. Aimé Cotton.

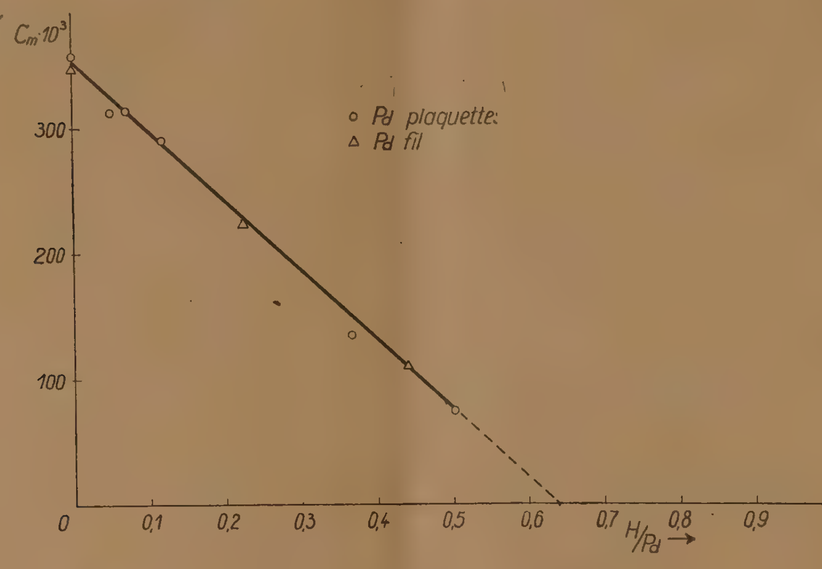
Dans le système Pd-H la susceptibilité à température ambiante portée en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène par atome de palladium donne une droite qui coupe l'axe des abscisses à 0,65 H/Pd [1].

(*) Séance du 11 juillet 1949.

[1] B. Svensson, *Ann. Physik.*, 18, 1933, p. 299.

La connaissance de la susceptibilité à une seule température n'étant pas suffisante pour caractériser l'état magnétique d'une substance, il a paru intéressant de connaître la variation de la constante de Curie et du point de Curie en fonction de H/Pd.

Les mesures ont été effectuées sur du palladium très pur Heraeus en forme de plaquettes de 1/10 de millimètre d'épaisseur et sur du palladium physiquement pur Marret-Bonnin en forme de fil de $0^{mm},5$ de diamètre.



Constantes de Curie en fonction de H/P*d*.

Le palladium est chargé électrolytiquement dans un bain d'acide sulfurique avec une anode en platine sous une densité d'environ 20 mA/cm². Les échantillons chargés en hydrogène sont lavés à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther avant d'être pesés. La microbalance utilisée a une sensibilité de $0^{mg},002$. L'erreur commise dans le calcul de la concentration H/Pd est toujours inférieure à un demi-pour cent.

Pour les mesures thermomagnétiques l'intervalle de température est limité vers les températures croissantes par la désorption de l'hydrogène due à l'échauffement, et vers les basses températures par l'anomalie cryomagnétique du palladium.

Dans le tableau ci-après sont rassemblés les résultats des mesures. μ_w désigne le moment en magnétons de Weiss.

Les constantes de Curie se placent assez bien sur une droite dont le prolongement coupe l'axe des abscisses à 0,64 H/Pd (*fig.* 1), sauf pour les alliages $PdH_{0,59}$ et $PdH_{0,60}$ dont les points de Curie deviennent fortement négatifs. Si l'on porte en abscisses les concentrations atomiques à la place du rapport H/Pd, la variation de C_m n'est plus linéaire. En admettant que chaque

atome d'hydrogène introduit perd un électron et que la concentration des électrons libres ne change pas, on est amené à penser que la couche $4d$ du palladium pur possède 0,64 trou.

	H/Pd.	μ_w.	C_m.	$-\theta$.	Intervalle de température de la droite.
Pd_{pl}	0	8,38	0,3567	282	13 à 200
	0,118	7,55	$0,289_5$	256	14 à 100
	0,366	5,17	$0,134_2$	150	14 à 80
	0,502	3,82	$0,074_1$	118	14 à 100
	0,59	4,17	$0,088_3$	481	15 à 75
	0,05	7,85	$0,313_0$	250	—60 à 20
	0,07	7,86	$0,313_8$	276	—70 à 20
Pd_{fil}	0	8,26	0,3465	262	—50 à 10
	0,225	6,63	$0,223_2$	238	—40 à 20
	$0,44_0$	4,65	$0,109_8$	145	—30 à 25
	0,60	4,28	0,0930	385	—40 à 20

Les θ sont proportionnels aux moments et non aux constantes de Curie, ce qui est souvent le cas en paramagnétisme.

MAGNÉTISME. — *Magnétostriction longitudinale des ferrites de nickel et de magnésium.* Note (*) de M. **Roger Vautier**, présentée par M. Aimé Cotton.

J'ai entrepris au laboratoire de M. Guillaud, à Bellevue, dans le cadre d'une étude complète et systématique des propriétés des ferrites, la mesure de la magnétostriction longitudinale de ces matériaux. La connaissance de la magnétostriction longitudinale d'un corps ferromagnétique est très importante à cause de la relation entre la susceptibilité initiale et la magnétostriction.

Une étude de cette propriété a déjà été faite par les laboratoires Philips. Nous avons eu l'intention de la reprendre en la faisant porter sur des échantillons dont la composition varie dans des limites très étendues sans nous restreindre à ceux dont la magnétostriction est voisine de zéro.

Pour déterminer la très faible variation de longueur d'un tel corps ferromagnétique due à l'aimantation, j'ai réalisé un dispositif de mesure simple et sûr. Il est destiné à l'étude d'échantillons ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution de diamètre 5^{mm}, de longueur comprise entre 10 et 14^{mm}. Ces ellipsoïdes sont taillés dans des tores sur lesquels on a fait précédemment toutes les mesures en courant continu et alternatif en basse et haute fréquence.

Les méthodes de mesure de faibles variations de longueur sont nombreuses : amplification mécanique, amplification optique, interférences lumineuses,

(*) Séance du 11 juillet 1949.

variation de capacité ou variation d'inductance mesurées par battements entre deux oscillateurs ou par une méthode de pont. J'ai choisi la méthode du levier optique parce qu'elle est la plus simple, qu'elle permet les mesures les plus

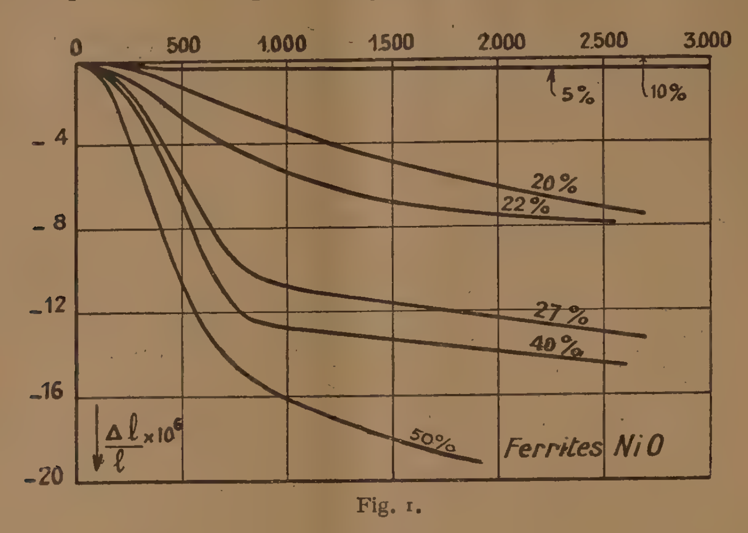


Fig. 1.

rapides, qu'elle est susceptible de la plus grande sensibilité, et qu'elle introduit le minimum de risques d'erreur.

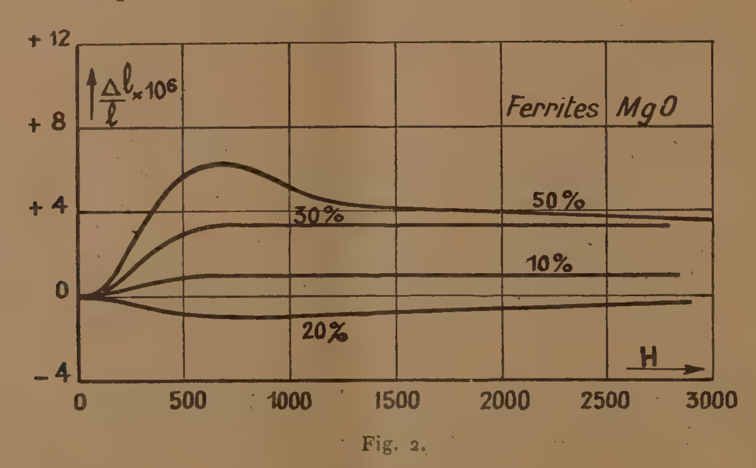


Fig. 2.

Dans la réalisation actuelle, l'échantillon est placé dans un tube, lui-même à l'intérieur d'un thermostat au centième de degré spécialement construit pour la mesure de la magnétostriction en volume. Les variations de longueur de l'échantillon sont transmises à une tige. Un cylindre de diamètre $0^{mm},6$, portant un petit miroir plan, est pincé entre une partie plane de cette tige et un plan fixe. Un objectif de microscope forme d'un micromètre objectif une image réelle, le miroir plan étant interposé sur le trajet des rayons sortant de l'objectif. La distance du miroir plan à l'image réelle est 42^{cm}. Cette image réelle est observée à l'aide d'un comparateur sur la graduation duquel une division corres-

pond à 1/100 de millimètre. On peut facilement apprécier le 1/5 de division, ce qui correspond à une variation absolue de longueur de 14 Å. Dans quelques cas favorables, la qualité de l'image et les propriétés des échantillons sont telles que les résultats sont reproductibles à 1/10 de division près. Le dispositif de mesure est construit entièrement en duralumin. La bobine d'aimantation permet d'atteindre un champ de 3000 Oe. L'ensemble est peu encombrant.

L'essentiel des résultats obtenus est représenté sur les figures 1 et 2. Les ferrites étudiés contiennent toujours 50 % en proportion moléculaire de Fe_2O_3. Le pourcentage indiqué sur les courbes représente, sur la figure 1, la proportion en NiO, sur la figure 2, la proportion en MgO. Le reste du mélange est constitué dans les deux cas par ZnO.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Diffraction des ondes électromagnétiques par un écran plan parfaitement conducteur.* Note de M. **Jean-Pierre Vasseur**, présentée par M. Albert Pérard.

Ce problème a été étudié à l'aide d'équations intégrales par Copson ([1]) qui, comme l'a fait remarquer Bouwkamp ([2]), a omis une intégrale curviligne dans ses équations. Bien que ce terme soit nul dans les exemples qu'il considérait, il peut être important dans d'autres cas.

Nous donnons ici la solution correcte. La mise en équation du problème est analogue à celle de Bethe ([3]). Soient oxy dans le plan de l'écran, S l'ouverture, C son contour et $\overline{n}$ le vecteur 0, 0, 1.

Soit $\overline{E}_0$, $\overline{H}_0$ le champ incident dans $z<0$ en l'absence d'ouverture. Quand on perce l'ouverture, les champs deviennent

(1) dans $z<0$: $\overline{E}=\overline{E}_0+\overline{E}_1, \quad \overline{H}=\overline{H}_0+\overline{H}_1$;

(2) dans $z>0$: $\overline{E}=\overline{E}_2, \quad \overline{H}=\overline{H}_2$.

Les conditions aux limites sont pour $z=0$

(3) $E_{1t}=E_{2t}$ dans l'ouverture;

(4) $H_{0t}+H_{1t}=H_{2t}$ dans l'ouverture;

(5) $E_{1t}=E_{2t}=0$ en dehors de l'ouverture.

Toutes ces conditions sont satisfaites si E_2 satisfait (5) et si

(7) $$E_{1x}(x, y, -z)=E_{2x}(x, y, z),$$

(8) $$H_{1x}(x, y, -z)=-H_{2x}(x, y, z)$$

([1]) E. T. Copson, *Proc. Royal Soc., London*, Série A, **186**, 1946, p. 100-118.

([2]) C. J. Bouwkamp, *Math. Rev.*, **8**, 1947, p. 179.

([3]) H. A. Bethe, *Phys. Rev.*, **66**, 1944, p. 163-182.

et de même pour les composantes sur oy, d'où

(9) $$E_{1z}(x, y, -z) = -E_{2z}(x, y, z),$$

(10) $$H_{1z}(x, y, -z) = H_{2z}(x, y, z).$$

En reportant (8) dans (4), on obtient

(11) $$H_{2t} = \frac{1}{2} H_{0t},$$

d'où

(12) $$E_{2z} = \frac{1}{2} E_{0z}.$$

En conformité avec les idées de Huygens nous créerons le champ $\overline{E}_2$, $\overline{H}_2$ par des sources réparties sur l'ouverture. Pour satisfaire à la condition (5) nous prendrons seulement des courants magnétiques dans le plan du trou. Nous déterminerons ces courants pour satisfaire à la condition (11). Le champ $\overline{E}_2$, $\overline{H}_2$ sera le champ de ces courants dans $z > 0$. Dans $z < 0$ nous calculerons le champ par (7), (8), (9), (10) puis (1). Toutes les conditions seront ainsi remplies.

Soit $\bar{j}$ la densité superficielle des courants répartis sur l'ouverture.

Le potentiel vecteur correspondant est

$$\overline{A} = \frac{1}{c} \iint_S \bar{j} \varphi \, d\sigma, \quad \text{où} \quad \varphi = \frac{e^{-ikr}}{r}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

On en déduit le champ par

$$\overline{E}_2 = -\operatorname{rot} \overline{A}, \qquad \overline{H}_2 = -ik\overline{A} + \frac{1}{ik} \overline{\operatorname{grad}} \operatorname{div} \overline{A}.$$

En y reportant la valeur de $\overline{A}$ on obtient après quelques transformations algébriques

(13) $$\overline{E}_2 = -\frac{1}{c} \iint_S \bar{j} \wedge \overline{\operatorname{grad}} \varphi \, d\sigma;$$

(14) $$H_2 = -\frac{ik}{c} \iint_S j \varphi \, d\sigma - \frac{1}{ikc} \iint_S \operatorname{div} \bar{j} . \overline{\operatorname{grad}} \varphi \, d\sigma + \frac{1}{ikc} \oint_c \overline{\operatorname{grad}} \varphi (\bar{n} \wedge \bar{j} . \overline{ds}).$$

Dans (14) la deuxième intégrale correspond au champ des charges superficielles de densité $\delta = -\operatorname{div} \bar{j}/ikc$ et la troisième au champ des charges linéaires réparties sur le contour et de densité $(1/ikc)\, \bar{n} \wedge \bar{j} . (\overline{ds}/|ds|)$. Ces deux systèmes de charges sont nécessaires pour vérifier l'équation de conservation.

Pour calculer le champ sur S nous n'avons plus le droit comme dans (13) et (14) de permuter dérivation et intégration; d'autre part nous répartirons la charge de contour sur une surface S' qui est un cylindre de base C, de génératrices parallèles à $\bar{n}$ et de petite hauteur ε (ε sera par exemple l'épaisseur

de l'écran). Le champ créé par les sources sera ainsi fini en tout point de l'ouverture.

Nous déterminerons $\bar{j}$ pour que le champ sur S satisfasse (11) :

$$(15)\quad \frac{1}{2}H_{ox(M)} = -\frac{ik}{c}\iint_S j_{x(P)}\varphi_{(MP)}\,d\sigma_{(P)} - \frac{1}{ikc}\frac{\partial}{\partial x}\iint_S \varphi_{(MP)}\,\mathrm{div}\,\bar{j}_{(P)}\,d\sigma_{(P)} + \frac{1}{ikc}\frac{\partial}{\partial x}\iint_{S'}\frac{1}{\varepsilon}\varphi_{(MP')}(\bar{n}\wedge\bar{j}_{(P')}.\bar{t}_{(P')})\,d\sigma_{(P')},$$

$$(16)\quad \frac{1}{2}H_{oy(M)} = -\frac{ik}{c}\iint_S j_{y(P)}\varphi_{(MP)}\,d\sigma_{(P)} - \frac{1}{ikc}\frac{\partial}{\partial y}\iint_S \varphi_{(MP)}\,\mathrm{div}\,\bar{j}_{(P)}\,d\sigma_{(P)} + \frac{1}{ikc}\frac{\partial}{\partial y}\iint_{S'}\frac{1}{\varepsilon}\varphi_{(MP')}(\bar{n}\wedge\bar{j}_{(P')}.\bar{t}_{(P')})\,d\sigma_{(P')}.$$

On peut aussi utiliser l'équation (17) qui est une conséquence de (15) et (16)

$$(17)\quad \frac{1}{2}E_{0z(M)} = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial x}\iint_S \varphi_{(MP)}j_{y(P)}\,d\sigma_{(P)} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial y}\iint_S \varphi_{(MP)}j_{x(P)}\,d\sigma_{(P)}.$$

Dans ces équations M et P sont deux points de S, P′ un point de S′ sur C, les dérivées sont prises par rapport à P ou P′ en considérant $\bar{j}$ comme constant. $\bar{t}$ est un vecteur unité tangent à C qui oriente C dans le sens positif autour de $\bar{n}$. Si l'on sait résoudre ces équations, on peut calculer complètement le champ diffracté et le champ réfléchi.

Le résultat du calcul dépend un peu de ε, mais c'est peut-être là un moyen de faire intervenir l'épaisseur finie de l'écran.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Propriétés focalisatrices et pouvoir séparateur d'un champ magnétique limité par des plans parallèles.* Note de M. **René Vauthier**, présentée par M. Jean Cabannes.

La recherche de la position de l'image d'un point-source, au moyen de la méthode géométrique de L. Cartan (1), montre que cette forme de champ ne permet jamais d'avoir à la fois un objet et une image réels.

Nous avons calculé géométriquement la distance BB′ (comptée parallèlement aux frontières du champ) entre la trajectoire principale [définie par ε', ε'' et ρ (Cf. *fig.* 1)] et une trajectoire quelconque définie par la distance $AA' = s$, l'angle α et $r = \rho(1+\beta)$ avec $\beta = d\rho/\rho$.

Dans ces conditions, BB′, ou plutôt BB′/ρ est de la forme

$$\frac{BB'}{\rho} = A\alpha + B\frac{s}{\rho} + D\beta + C\alpha^2,$$

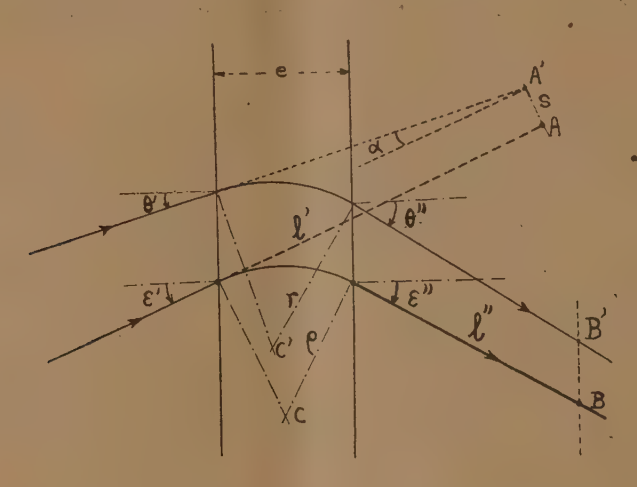
où β est d'ailleurs lié à la variation relative de masse ($\gamma = dM/M$) et d'énergie ($\delta = dV/V$) par la relation $\beta = (\gamma + \delta)/2$.

(1) L. Cartan, *Journal de Physique*, 8, 1937, p. 455.

1. *Condition de focalisation des angles.* — Elle est obtenue par annulation du terme en α, ce qui donne la relation

$$\frac{l'}{\rho}\frac{1}{\cos^2\varepsilon'} - \operatorname{tg}\varepsilon' - \operatorname{tg}\varepsilon'' - \frac{l''}{\rho}\frac{1}{\cos^2\varepsilon''} = 0, \tag{1}$$

où l' et l'' sont respectivement les distances objet et image comptées à partir des points d'incidence et d'émergence. Ce résultat peut d'ailleurs être retrouvé à partir des formules générales données par M. Cotte ([2]).



2. *Pouvoir séparateur.* — En tenant compte de la relation (1) et de $\beta = \gamma/2$ (dans le cas de la spectrographie de masse), il est défini par le rapport du terme de dispersion au terme d'image prépondérant, c'est-à-dire, soit par le rapport $P_1 = [(D\gamma/2)/B](\rho/S)$, soit par $P_2 = (D/C)[(\gamma/2)/\alpha^2]$. Les expressions de A, C et D sont relativement compliquées, mais celle de B et très simple

$$B = \frac{1}{\cos\varepsilon'}.$$

Deux cas simples ont été étudiés en vue des applications pratiques.

a. $\varepsilon'' = \varepsilon'$. — On trouve alors que

$$D = \frac{2}{\cos\varepsilon'}\left(\frac{l'}{\rho}\operatorname{tg}\varepsilon' - \sin^2\varepsilon'\right), \qquad C = \frac{3}{\cos\varepsilon'}\left(\frac{l'}{\rho}\operatorname{tg}\varepsilon' - \sin^2\varepsilon'\right).$$

Les expressions du pouvoir séparateur sont donc respectivement :

$$P_1 = \frac{\rho}{S}\left(\frac{l'}{\rho}\operatorname{tg}\varepsilon' - \sin^2\varepsilon'\right)\gamma \qquad \text{et} \qquad P_2 = \frac{1}{3}\frac{\gamma}{\alpha^2},$$

indépendant de ε'.

Ce dernier résultat est analogue à celui obtenu pour le secteur magnétique,

---

([2]) M. Cotte, *Thèse Doctorat*, 1938.

dans le cas de l'incidence et de l'émergence normales (pour lequel $P_2 = \gamma/\alpha^2$), mais est un peu moins avantageux.

Par contre, l'expression de P_1 peut prendre des valeurs élevées. Il suffit pour cela d'augmenter l'/ρ par exemple, jusqu'à ce que le terme d'ouverture de faisceau devienne prépondérant.

b. $\varepsilon'' + \varepsilon' = 90°$. — Les deux pouvoirs séparateurs ont une expression moins simple. P_2 dépend maintenant de ε' : pour de grandes valeurs du rapport $m' = l'/\rho$, il part de la valeur zéro pour $\varepsilon' = 0$, passe par un maximum voisin de $0,44(\gamma/\alpha^2)$, puis décroît jusqu'à la valeur $(1/3)(\gamma/\alpha^2)$ pour $\varepsilon' = 90°$.

3. *Conséquences*. — *a*. Une telle forme de champ magnétique peut fort bien être utilisée dans les spectromètres de masse, le pouvoir séparateur étant à peu près équivalent à celui d'un secteur magnétique (à incidence et émergence normales).

b. On dispose d'un paramètre supplémentaire, $m' = l'/\rho$, ce qui donne plus de souplesse dans le choix des caractéristiques d'un appareil.

c. Il convient de remarquer que, pour créer un objet virtuel il sera nécessaire d'intercaler une lentille entre la source d'ions et la lame.

L'avantage de ce dispositif est qu'il permettra de réaliser la condition de focalisation par simple ajustage du potentiel appliqué à la lentille, et ce réglage sera fait une fois pour toutes. Par contre, il faut prévoir que les aberrations propres à la lentille contribueront à diminuer le pouvoir séparateur théorique de la lame magnétique.

d. Enfin, on vérifie facilement qu'il est possible de construire un tel spectromètre de masse, ayant un pouvoir séparateur relativement élevé, tout en n'employant pour cela qu'un électro-aimant de faible encombrement.

Nous nous proposons de construire sur ces bases un spectromètre de masse destiné aux mesures d'abondances.

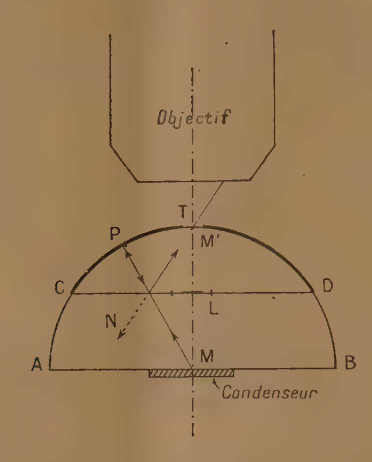
OPTIQUE. — *Nouveau dispositif à contraste de phase pour microscope.* Note (*) de M. **Maurice Françon** présentée par M. Bernard Lyot.

L'appareil que nous proposons a pour but de donner par lui-même une image en contraste de phase d'un objet transparent. L'image obtenue, de grandeur égale à l'objet, est stigmatique et aplanétique. L'appareil peut donc être associé à un système fortement grossissant tel qu'un microscope, sans craindre une diminution de la qualité des images. Placé entre le condenseur et l'objectif, il donnera directement une image de la préparation en contraste de phase.

Principe. — L'appareil est formé par une demi-boule AB coupée en deux suivant le parallèle CD situé à la moitié du rayon. La face CD appartenant à

(*) Séance du 27 juin 1949.

la moitié supérieure est recouverte d'oxyde de titane et porte en son centre la lame de phase L. On recolle les deux parties de la demi-boule, puis on argente la face courbe CTD sauf sur un petit cercle T centré sur l'axe du système. On porte le système sur la platine du microscope, la préparation étant placée en M contre la face AB. Le condenseur, non représenté sur la figure est situé sous



la préparation et forme l'image de la source lumineuse sur la lame de phase L. Le trajet des rayons est le suivant :

1. *Lumière diffractée.* — Soit MP un rayon diffracté par la préparation. La moitié se réfléchit en N vers le bas et peut être considérée comme perdue. L'autre moitié traverse la couche d'oxyde de titane, se réfléchit en P sur l'argenture puis à nouveau sur la couche d'oxyde de titane et aboutit enfin en M' où se forme l'image de la préparation en lumière diffractée. La couche d'oxyde de titane, obtenue par vaporisation dans le vide, doit avoir une épaisseur telle que le quart de la lumière soit utilisé à former l'image. C'est largement suffisant en microscopie où l'on dispose toujours de sources intenses.

2. *Lumière directe, fond cohérent.* — Le trajet suivi par la lumière directe est identique. La lame de phase est recouverte au centre par un petit écran opaque circulaire, de même diamètre que le trou T de façon que les rayons directs ne puissent sortir par T sans avoir suivi un trajet identique à celui de la lumière diffractée.

Ouverture numérique. — L'ouverture maximum est obtenue lorsque N vient en C ou en D. On a alors

$$n \sin u \simeq 1{,}35.$$

Aberrations. — L'image M' étant symétrique de M par rapport au plan CD et M étant le centre de la sphère CTD, l'image de la préparation est stigmatique et aplanétique. Si l'on s'écarte du centre, il apparaît un peu d'astigmatisme. Dans tous les cas il est possible de calculer le rayon R de la sphère CTD pour que l'astigmatisme ne soit pas gênant. Par exemple, pour un objectif à immersion $\times$ 100 et d'ouverture numérique $n \sin u = 1{,}25$, on doit avoir $R = 27^{\text{mm}}$.

Avantages obtenus. — L'avantage principal de ce dispositif est qu'il peut être utilisé avec de bons objectifs sans qu'on soit obligé de les démonter pour placer la lame de phase. Il permet l'emploi de lames de phase très absorbantes sans qu'on soit gêné par la lumière parasite. La lumière directe ne pénètre en effet dans le microscope qu'après avoir traversé la lame de phase ; pour cette raison enfin il est possible de l'utiliser pour l'observation en fond noir central.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'émission de l'hydrogène comprimé.* Note (*) de MM. **Charles Weniger** et **Louis Herman**, présentée par M. Aimé Cotton.

Pour accroître la température apparente d'émission d'une lampe à décharge, on a souvent préconisé, ces dernières années, l'emploi de gaz comprimés et, en particulier, de gaz rares sous pression. L'origine de ces émissions n'est pas encore entièrement élucidée. Deux processus sont habituellement tenus pour responsables de l'augmentation de l'intensité relative du fond continu : ce sont la recombinaison et le freinage des électrons rapides dans le champ électrostatique des ions. Mais ces mécanismes ne suffisent pas à expliquer l'augmentation, parfois considérable, du fond continu dans les gaz rares, alors que la pression n'excède pas quelques millimètres de mercure et la densité de courant une fraction de milliampère ([1]).

Dans le cas de la plupart des gaz l'existence de nombreuses séries de termes spectraux donne lieu à une superposition de plusieurs spectres continus de recombinaison et de freinage qu'il n'est pas aisé de distinguer. A cet égard, l'hydrogène constitue un cas relativement simple que nous avons étudié à nouveau. Cette étude a déjà été faite par M. Hanot et par W. Finkelnburg dans le cas de décharges condensées et jusqu'à 30 kg/cm² ([2]).

Dans le présent travail nous avons observé le spectre d'émission jusqu'à 160 kg/cm², en utilisant uniquement une décharge de haute tension non condensée afin d'éviter la superposition de l'effet de la pression à celui de la forte densité de courant. Des mesures photométriques ont été faites pour diverses pressions. Nous donnerons seulement les résultats qualitatifs obtenus jusqu'ici.

Les reproductions de la figure ci-après montrent l'évolution du spectre lorsque la pression augmente. Sous une pression de 5 kg/cm², en dehors de raies Balmer modérément élargies, on trouve (spectre *a*) de nombreuses raies très fines provenant des électrodes ainsi que des impuretés contenues dans le

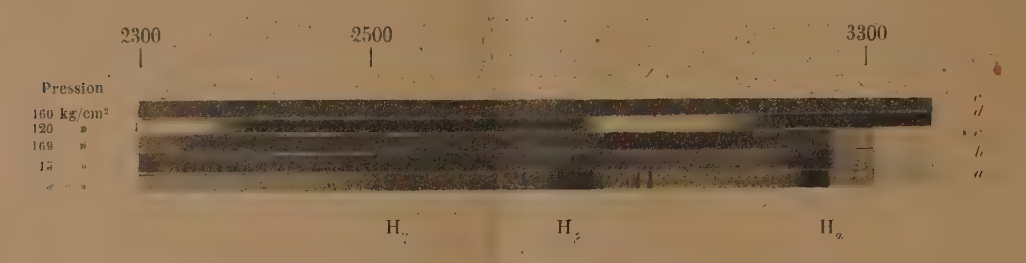
---

(*) Séance du 11 juillet 1949.

([1]) L. Herman et Ch. Weniger, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2134.

([2]) M. Hanot, *Ann. Phys.*, 8, 1927, p. 555 ; W. Finkelnburg, *Zeits. f. Physik*, 70, 1931, p. 375.

gaz, telles que Cu, OH. Lorsque la pression augmente, les raies d'hydrogène s'élargissent et le fond continu avance progressivement vers les grandes longueurs d'onde en augmentant d'intensité. Sous la pression maximum de 160 kg/cm² employée, toutes les raies ont disparu, sauf la raie H_α qui a été remplacée par une large bande diffuse. A la place de ces raies on trouve une émission continue extrêmement intense et très étendue (spectre *c*). Dans l'ultraviolet on observe un fort spectre continu s'étendant au delà de



2100 Å et qui semble limité uniquement par la transparence de l'optique en quartz (spectre *e*). Ce résultat est en contradiction avec les observations de Finkelnburg qui trouve un arrêt du spectre entre 3300 et 3500 Å. Dans l'infrarouge photographique on trouve également une émission intense s'étendant entre la raie H_α et 9000 Å, limite de la sensibilité de la plaque (spectre *d*).

L'augmentation de la pression semble avoir le même effet que l'augmentation de la densité de courant. La décharge se trouve considérablement comprimée et la densité ionique est très élevée. C'est elle qui, par son effet Stark interionique, est à l'origine de l'élargissement des raies et de l'extension du spectre continu vers les grandes longueurs d'onde à partir de la discontinuité de Balmer ([3]). Cet effet efface totalement les séries de Ritz-Paschen, Brackett et Pfund, qui sont remplacées par un fond continu probablement très intense dans l'infrarouge. Le spectre continu relatif à la série de Lyman et qui commence habituellement au-dessous de 911 Å, doit s'étendre vers les grandes longueurs d'onde au delà de la raie 1216 Å. Cette émission pourrait probablement servir dans l'ultraviolet entre 1200 et 2000 Å pour les études d'absorption des gaz et des liquides. La réabsorption par les atomes non excités ne concerne qu'une faible fraction relative aux raies de Lyman qui sont beaucoup moins élargies que les raies d'émission.

([3]) Dans l'onde de choc on trouve également un spectre continu ayant une température apparente parfois très élevée. Dans une Note récente, Muraour (*Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1582) a relevé l'analogie entre les spectres continus observés dans les décharges dans les gaz comprimés et dans l'onde de choc. Dans cette dernière, la température élevée, de l'ordre de 2 à $3.5.10^4$ °K provoque une ionisation importante du gaz. Le nombre d'électrons par cm³ varie, suivant le gaz, de 5.10^{18} à 2.10^{20} et le champ interionique de $1,3.10^6$ à $1,6.10^7$ V/cm, du même ordre que celui observé dans nos expériences.

On peut obtenir une estimation grossière de la valeur du champ interionique en admettant qu'il est identique au champ extérieur pour lequel les raies disparaissent également (Rauch. v. Traubenberg). On obtient ainsi, en se servant de la relation $F = \text{const.} \times N^{2/3}$, un champ de l'ordre de 6.10^6 V/cm pour la pression de 160 kg/cm². Ce champ interionique considérable a pour effet d'abaisser notablement la tension d'ionisation de l'atome d'hydrogène pour lequel la deuxième orbite est déjà très mal définie dans nos expériences. La probabilité d'émission d'une raie est fortement réduite et remplacée par une probabilité élevée d'une émission continue.

Nos expériences montrent également que si les spectres continus sont plus intenses dans le cas des gaz rares à poids atomique élevé, il est néanmoins possible d'obtenir de tels spectres avec tous les gaz comprimés. Même sous faible intensité de courant, en utilisant la tension juste nécessaire pour amorcer la décharge, la densité de courant est très grande et l'émission continue a une répartition d'intensité se rapprochant de celle d'un corps noir à température très élevée. En même temps la durée de la décharge est très brève et l'emploi des gaz rares ne se justifie qu'en raison de certaines facilités de réalisations techniques.

EFFET RAMAN. — *Influence de la conjugaison sur l'intensité des raies Raman.* Note de Mlle **Monique Harrand**, présentée par M. Jean Cabannes.

Lorsque l'on compare les temps de pose nécessaires pour obtenir dans les mêmes conditions expérimentales de bons spectres Raman, on constate que ces durées varient beaucoup avec le corps étudié. Nous avons donc cherché à relier cette facilité d'obtention de certains spectres avec la structure chimique du corps. Dans une étude précédente (¹) sur la chalcone et les acides cinnamiques nous avions constaté que les corps contenant plusieurs liaisons non saturées donnaient facilement des spectres intenses. Ceci nous a conduit à étudier deux groupes de corps aromatiques formés d'un noyau benzénique et d'une chaîne linéaire, celle-ci étant soit saturée, soit éthylénique, soit acétylénique.

Pour ce travail, nous avons utilisé un montage transversal classique permettant la mesure des facteurs de dépolarisation; chaque cliché était étalonné de façon à permettre en outre la mesure des intensités. Pour comparer les éclairements nous avons ramené les intensités des raies Raman à celle d'une raie Rayleigh d'intensité convenable. Nous avons ensuite comparé, par une série de poses courtes et d'égale durée faites sur la même plaque photographique, l'intensité de la lumière diffusée sans changement de fréquence par les diverses substances.

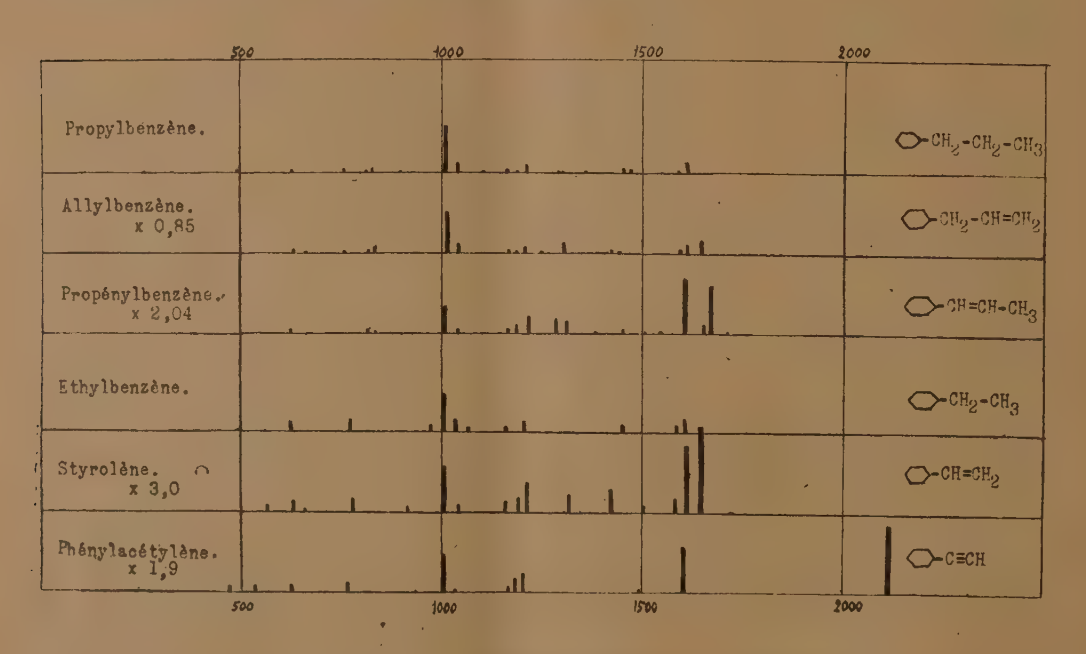
Les corps étudiés, même les plus simples, ont été préparés entièrement par

(¹) Mlle Harrand, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 430.

synthèse ([2]), ce qui n'empêche pas que certains d'entre eux présentent encore un peu de fluorescence.

1° A l'*éthylbenzène* ($C_6H_5—CH_2—CH_3$) nous avons comparé les dérivés éthylénique, styrolène ($C_6H_5—CH=CH_2$) et acétylénique, phénylacétylène ($C_6H_5—C\equiv CH$). Le dérivé à chaîne saturée a un spectre très peu intense comparativement au styrolène où la double liaison de la chaîne est conjuguée à celles du noyau, de même la triple liaison conjuguée avec le noyau donne un spectre très intense, mais l'exaltation n'est pas aussi grande que dans le cas du styrolène (1,9 au lieu de 3,0).

2° Dans le cas du *propylbenzène* ($C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_3$) nous n'avons pas pu avoir les dérivés acétyléniques, mais nous avons pu lui comparer les deux dérivés éthyléniques avec la double liaison en bout de chaîne : allylbenzène ($C_6H_5—CH_2—CH=CH_2$) et avec la double liaison conjuguée au noyau benzénique : propénylbenzène ($C_6H_5—CH=CH—CH_3$). Il est alors très intéressant de remarquer que seule la double liaison conjuguée au noyau a le pouvoir d'exalter l'intensité du spectre : le propylbenzène et l'allylbenzène ont des spectres aussi peu intenses l'un que l'autre.



Le tableau (*figure*) donne les différents spectres; la hauteur des raies est proportionnelle à l'intensité. Ces intensités sont mesurées par rapport à une raie Rayleigh du spectre. Les nombres 1, 9; 3, 0, ... indiquent par quoi il faut multiplier les intensités relatives pour avoir les intensités vraies.

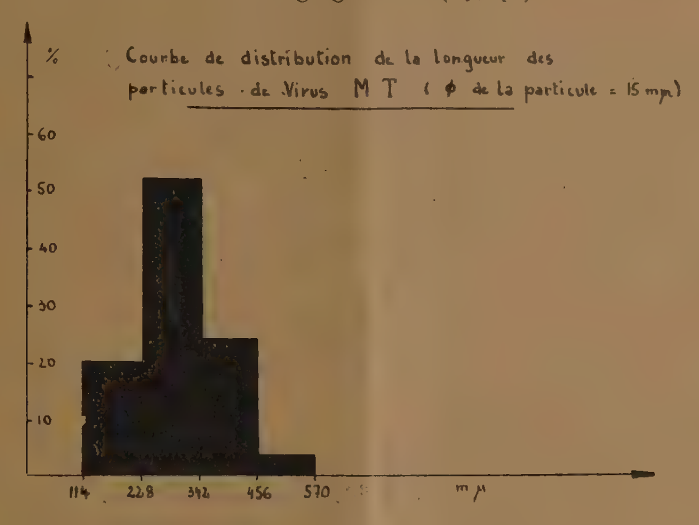
De ce tableau il ressort qu'en plus d'une exaltation générale du spectre due

([2]) Nous devons ces préparations aux élèves de M. Charles Prévost.

à la *conjugaison*, il y a une très grande exaltation des raies de double et triple liaison et que même la raie à $1600^{cm^{-1}}$ du noyau benzénique, qui fait jouer des liaisons d'un type différent (oscillation $E\overset{+}{g}$), se trouve très augmentée par cette conjugaison, bien plus que le reste du spectre. Si l'exaltation n'avait lieu que pour les fréquences $1600^{cm^{-1}}$ du noyau benzénique et 1640 ou $1670^{cm^{-1}}$ de C = C, on pourrait l'expliquer par un couplage, mais cette exaltation de la raie 1600 a également lieu avec la triple liaison dont la raie à $2110^{cm^{-1}}$ également très intense se trouve très éloignée de la raie $1600^{cm^{-1}}$.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Vérification de la validité des mesures de constantes de diffusion de rotation par biréfringence d'écoulement au moyen de solutions de virus de la mosaïque du Tabac.* Note (*) de M. **Jean-Baptiste Donnet**, présentée par M. Aimé Cotton.

Le virus de la mosaïque du Tabac se prête particulièrement bien aux mesures optiques; il est incolore et ses solutions diluées présentent encore un effet Maxwell notable à des dilutions telles que les interactions entre particules puissent être considérées comme négligeables ([1]), ([2]).



L'échantillon utilisé, préparé par M. G. Oster est composé de particules en forme de bâtonnets d'épaisseur constante et de longueurs diverses dont la distribution a été déterminée par photographie au microscope électronique ([3]) et est représentée sur la figure.

(*) Séance du 20 juin 1949.

([1]) G. Kausche, H. Guggenberg et A. Wissler, *Naturwissenschaft*, **27**, 1939, p. 303 et G. Kausche, E. Pfankuch et H. Ruska, *Naturwissenschaft*, **27**, 1939, p. 292.

([2]) J. Robinson, *Proc. Roy. Soc. London*, série A, **170**, 1939, p. 514.

([3]) Microscope électronique Siemens de l'École nationale supérieure de chimie de Strasbourg.

La théorie du mouvement brownien des particules allongées ([4]) conduit à la formule (1)

$$D = \frac{kT}{8\eta_0 V} r(p); \tag{1}$$

k, constante de Boltzmann; T, température absolue; η_0, viscosité du solvant;
$r(p)$, fonction de l'allongement;

qui relie la constante de diffusion de rotation D à l'allongement p et au volume V de la particule. La fonction $r(p)$ a été calculée par F. Perrin ([4]) pour les ellipsoïdes de révolution et par J. M. Burgers ([5]) pour des bâtonnets cylindriques. Ces deux formules conduisent aux mêmes valeurs pour de grands allongements.

Dans le cas d'une solution polydispersée, Ch. Sadron ([6]) a montré comment on pourrait tenir compte de la dispersité; on déduit facilement de ses formules l'expression (2) valable pour les grands allongements.

$$\frac{1}{D} = \frac{\sum_i \frac{c_i}{D_i^2}}{\sum_i \frac{c_i}{D_i}}, \tag{2}$$

où D représente la constante de diffusion apparente du mélange, mesurée par biréfringence d'écoulement et C_i la constante de diffusion de rotation de l'espèce i de concentration relative c_i.

Il est ainsi possible de calculer à l'aide de la courbe de distribution (1) et de la formule (2) la valeur de D que l'on comparera ensuite à la valeur mesurée. La valeur calculée D_c avec l'expression $r(p)$ de Burgers, est

$$D_c = 303 \text{ c. g. s.} \pm 20\,\%.$$

L'erreur provient de l'incertitude sur les dimensions déterminées au microscope électronique.

D'autre part, dans l'étude de la biréfringence d'écoulement de la solution on détermine la position des lignes neutres de la lame liquide en fonction du gradient de vitesse. Quand G est très petit, l'une des lignes neutres fait avec les directions de l'écoulement un angle φ de 45°. Quand G augmente, φ diminue et Peterlin ([7]) a montré que

$$\frac{\operatorname{tg}(\varphi - 45)}{G} = \frac{1}{12D}, \qquad \text{quand } G \to 0.$$

([4]) A. Einstein, *Ann. der Physik*, **19**, 1906, p. 301 et F. Perrin, *J. de Phys.*, **5**, 1934, p. 497.

([5]) *Second Report on Viscosity* (*Ver der Kon. Akad.*, D XVI, 1938, p. 1-113).

([6]) *J. de Phys. et le Radium*, (7), **9**, 1938, p. 381.

([7]) A. Peterlin et H. A. Stuart, *Zeits. f. Physik.*, **112**, 1939, p. 1.

L'expérience permet de déterminer cette limite et par conséquent de mesurer D. La mesure faite avec un appareil du type de celui de Sadron ([8]) sur des solutions à concentration suffisamment petite ($c = 10^{-5}$ g/cm³) pour que les interactions entre particules soient négligeables a donné

$$D_m = 280 \text{ c. g. s.} \pm 10\%.$$

Les valeurs de D_c et de D_m présentent entre elles un écart inférieur aux erreurs expérimentales.

Il s'ensuit que, à la précision des mesures près, les théories fondamentales de la biréfringence d'écoulement des particules soumises à un mouvement brownien sont vérifiées par l'expérience, ce qui n'avait pas encore été montré.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Nouvelle détermination de la structure fine du spectre α du radium.* Note (*) de MM. **Salomon Rosenblum**, **Marcel Guillot** et Mme **Geneviève Bastin-Scoffier**, présentée par M. Aimé Cotton.

Un travail récent ([1]) a signalé l'existence de groupes nouveaux de très faible intensité dans le spectre α du radium. L'auteur a mesuré de plus, pour le groupe déjà connu, un rapport d'intensité $\alpha_1/\alpha_2 = 1,8\%$

Ce nombre est en désaccord d'une part avec la valeur de Stahel : $\geq 5\%$ ([2]) (numération des rayons β résultant de la conversion interne γ), d'autre part avec les mesures anciennes de l'un de nous ([3]) (spectrographie α) qui étaient compatibles avec celles de Stahel.

Nous avons donc repris l'étude du spectre α du Ra par la méthode usuelle du Laboratoire du Grand Aimant Permanent ([4]), qui permet l'emploi de sources très peu intenses et par conséquent fournit des raies plus fines. Les temps d'exposition ont varié de un à cinq jours.

La source a été préparée à partir d'une solution aqueuse faiblement acide (N/10) de chlorure de radium, d'une concentration de 10^{-6} g/cm³; 5 cm³ de solution sont agités pendant une heure avec une lame d'argent de 2 cm² de surface, au voisinage de 100° C, pour éliminer la majeure partie du polonium. On évapore ensuite goutte à goutte, dans une gouttière en or, formée d'une feuille de $2^{mm} \times 10^{mm}$, incurvée convenablement et chauffée au bain-marie. On lave à l'eau distillée et l'on vérifie à la loupe l'absence de dépôt visible.

Sur les clichés obtenus aussitôt après préparation de la source, la raie du Po

([8]) *J. de Phys. et le Radium*, (7), 6, 1936, p. 263.

(*) Séance du 11 juillet 1949.

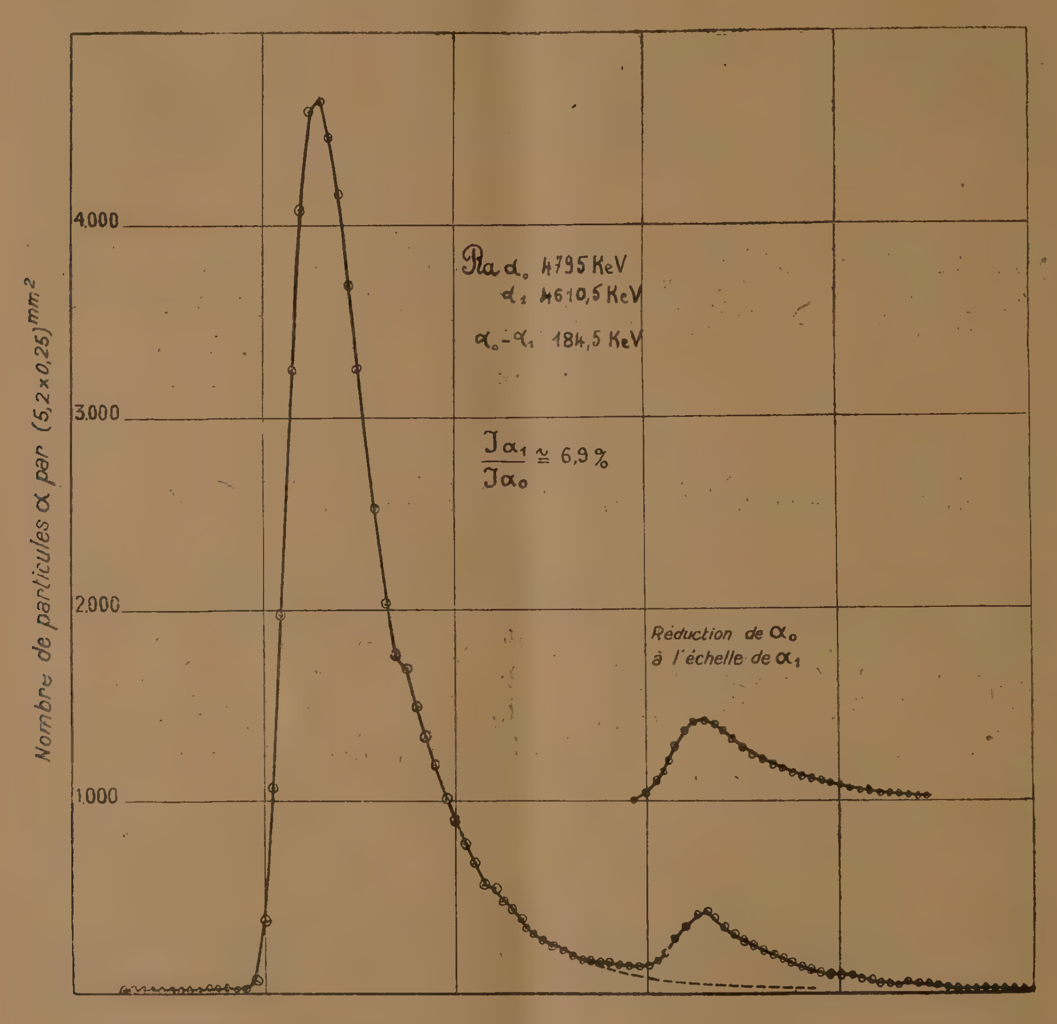
([1]) W. Y. Chang, *Phys. Rev.*, **70**, 1946, p. 632.

([2]) E. Stahel, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 608.

([3]) S. Rosenblum, *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 317.

([4]) S. Rosenblum, M. Valadares et M. Perey, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 385.

est à peine visible. Elle s'intensifie fortement dans les jours qui suivent, ce qui est visible sur des clichés postérieurs et que nous attribuons à la présence du Ra E, non éliminé par l'argent. Il est peut-être intéressant de noter que la raie du Po est plus fine que les raies du Ra et ses descendants (largeur des raies à mi-hauteur : 2mm,7 pour le Ra, 1mm,8 pour le Po), ce qui provient sans doute du fait que Ra E s'est déposé en surface.



L'activité résiduelle fixée à l'or est de l'ordre de 1 UES, de beaucoup inférieure à l'intensité de la source utilisée par Chang et par conséquent comportant moins de matière. α_1 ressort nettement détachée du groupe principal et le fond est négligeable devant l'intensité de la raie α_1, tandis que sur les courbes de Chang la raie α_1 est noyée dans la queue de α_0, ce qui rend difficile une mesure du rapport des intensités.

La théorie de Gamow ([5]) prévoit une intensité de α_1 4,7 % pour $j = 0$.

([5]) G. Gamow, *Const. of atomic nuclei and radioactivity*, 1931.

L'intensité obtenue par nous $\alpha_1/\alpha_0 = 6,9\%$ est légèrement supérieure à la prévision théorique, ce qui semble d'ailleurs être le cas général.

Remarquons d'autre part que les nouvelles mesures confirment l'excellent accord de l'intervalle $\alpha_0 - \alpha_1 = 184,5$ keV (corrigé du recul $= 187,3$ keV) trouvé anciennement par nous, avec l'énergie du quantum $\gamma = 188$ keV ([6]). Nous avons admis pour α_0 la valeur antérieurement déterminée par nous.

L'identification des raies très faibles signalées par Chang d'une intensité de l'ordre de quelques dix-millièmes nous semble hasardeuse même dans nos conditions améliorées. Nous avons toutefois l'indication d'un groupe vers 600 keV, dont l'intensité serait de 2 % de α_1 (région ne figurant pas sur le graphique et dont nous continuons l'exploration), intensité compatible avec la théorie de Gamow. Une confirmation par étude du rayonnement γ serait intéressante.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la distribution des pièges à électrons dans les sulfures de zinc et de calcium.* Note (*) de M. **Daniel Curie**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude du déclin de la phosphorescence conduit à considérer des pièges de durées de vie différentes, dont la répartition peut être caractérisée par le nombre $N_\tau\, d\tau$ de ceux ayant une vie moyenne comprise entre τ et $\tau + d\tau$, ou par le nombre $N_E\, dE$ de ceux dont la profondeur est comprise entre E et E$+dE$. Mott et Gurney ont montré que la vie moyenne τ correspondant à la profondeur E est $\tau^{-1} = p = s.e^{-E/kT}$, où p est la probabilité de sortie par unité de temps, l'électron devant absorber au moins l'énergie E par agitation thermique pour s'échapper du piège. s est une constante dont la valeur est pour les sulfures de l'ordre de 10^9 sec^{-1} ([1]). On a donc

$$E = kT\log(s\tau), \qquad N_E\, dE = N_\tau\, d\tau, \qquad N_E = \frac{\tau}{kT} N_\tau.$$

Dans sa Thèse ([2]), Saddy donne, sous une forme un peu différente, la répartition approximative suivante pour un ZnS(Cu) :

τ sec........	4,7	21	41	235	840	5100
N_τ...........	3,80	4,60	20,5	2,70	0,63	0,036

et pour un CaS(Bi) étudié par Lenard et Kuppenheim :

τ sec........	10	39	180	750	2400	9000
N_τ...........	24,0	23,8	3,73	0,867	0,275	0,047

(6) Hahn et Meitner, *Zeits. für Phys.*, 26, 1924, p. 161.

(*) Séance du 27 juin 1949.

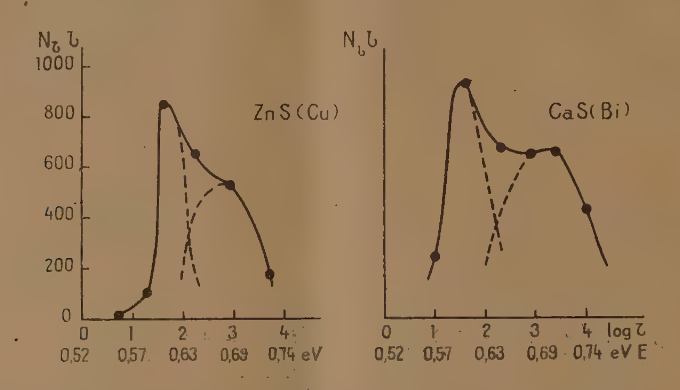
(1) Randall et Wilkins, *Proc. Roy. Soc.*, 184, 1945, p. 365 et 390.

(2) J. Saddy, *Thèse*, Paris, 1946, p. 39; *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 2022-2024.

Récemment ([2]), Saddy a représenté $N_\tau(\tau)$ par une formule empirique (distribution régulière passant par un maximum) qui le conduit en effectuant l'intégration

$$I_t = \int_0^\infty N_\tau \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau}\, d\tau$$

(I_t intensité lumineuse au temps t après la fin de l'excitation supposée à saturation) à une formule remarquablement vérifiée par l'expérience pour le ZnS(Cu). Mais rien d'analogue ne s'est produit pour le CaS(Bi).



A la graduation en $\log\tau$ est associée la graduation en E déduite en admettant $s = 1 . 10^9$ sec^{-1}.

On constate que, malgré le nombre limité des points expérimentaux, les deux distributions peuvent s'interpréter comme une superposition de deux pics de Gauss. Les valeurs correspondantes de E sont pour ZnS (Cu) de 0,61 et 0,68 eV et pour CaS (Bi) de 0,61 et 0,70 eV. Elles sont en accord convenable avec celles indiquées par Randall, Garlick, Wilkins ([1]) d'après leur méthode de thermoluminescence à vitesse de chauffe constante. On admet implicitement la proximité immédiate des pièges et des centres luminescents ([3]) et l'absence de repiègeage ([1]). Notons que les phosphorescences de durées comprises entre quelques secondes et quelques heures correspondent à des pièges de profondeurs comprises entre 0,53 et 0,75 eV.

La distribution ici indiquée ne conduit pas pour I_t à une expression en termes finis. On a ([1])

$$I_t = \int_0^\infty N_E\, s\, e^{-\frac{E}{kT}} \exp\left[-st\, e^{-\frac{E}{kT}}\right] dE.$$

Pour une seule distribution de Gauss :

$$N_E = A e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}}, \qquad A = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}}.$$

([3]) Maurice Curie, *Thèse*, Paris, 1923, p. 29; *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1353.

N le nombre total de pièges, d'où en posant

$$x = st\, e^{-\frac{E}{kT}} \quad \text{et} \quad B = \frac{kT}{\sigma\sqrt{2}},$$

$$I_t = \frac{AkT}{t} \int_0^{st} e^{-B^2\left(\log\frac{x}{x_0}\right)^2} e^{-x}\, dx,$$

non calculable par les fonctions élémentaires. On peut aussi ramener à la forme

$$I_t = \frac{N}{2t} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} e^{\frac{(n+1)^2}{4B^2}} x_0^{n+1} \left[1 + \Theta\left(\frac{E_0}{\sigma\sqrt{2}} - \frac{n+1}{2B}\right)\right].$$

Mais cette série, quoique absolument convergente, ne permet pas le calcul numérique de I_t. (B est voisin de I et x_0 peut être $\gg 100$.) Les distributions indiquées donnent évidemment pour I_t la somme de deux telles séries.

Remarque. — Remplaçant les pics de Gauss par des pics rectangulaires, on est conduit à une expression de la forme

$$I_t . t = A(e^{-\alpha_1 t} - e^{-\alpha_2 t}) + B(e^{-\beta_1 t} - e^{-\beta_2 t}).$$

Cette formule représente aussi la loi de déclin avec la précision des expériences, mais ceci pour une marge étendue de valeurs des α et β. Donc l'emploi de cette formule ne permet pas d'atteindre avec précision les profondeurs des pièges. Toutefois l'expression unique obtenue pour B nul ne convient pas, ce qui semble prouver que l'on ne peut pas interpréter la courbe de déclin en faisant appel à un pic unique. L'essai de ce type de formule paraît constituer un critère commode.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les chaleurs d'adsorption de l'oxyde de méthyle et les chaleurs de mouillage de divers liquides sur le charbon actif.* Note (*) de M. **Jean Perreu**, présentée par M. Paul Pascal.

Cette Note contient les résultats trouvés dans la mesure des chaleurs d'adsorption de l'oxyde de méthyle et des chaleurs de mouillage de quelques liquides, sur le charbon actif de noix de coco.

1. Oxyde de méthyle $(CH_3)^2O$. — *a. Préparation.* — Le gaz a été obtenu par la méthode de Senderens ([1]) basée sur la déshydratation de l'alcool méthylique vers 270°, au four électrique, en présence de boules d'alumine précipitée. On condense la vapeur d'eau dégagée; le gaz est retenu par de l'acide sulfurique concentré puis libéré par addition d'eau et desséché sur Cl_2Ca et P_2O_5.

(*) Séance du 11 juillet 1949.

([1]) Senderens, *Traité de Chimie organique de Grignard*, 5, p. 994.

b. Résultats. — Les mesures thermiques sont effectées à 0°C, à l'aide du calorimètre à glace (²). Voici les nombres trouvés :

m.	$C \times 10^4$.	Q_c calg.	Q'_c calg.	Pression finale (cm de mercure).
3,50	0,76	1,05	13,810	1,3
7,06	1,53	2,07	13,530	2,9
10,90	2,37	3,30	13,920	4,8
14,95	3,25	4,29	13,200	5,1
17,71	3,85	5,16	13,400	6,7
20,98	4,56	5,80	12,720	8,8
23,64	5,14	6,60	12,840	10,3
26,33	5,72	7,01	12,250	9,9
29,12	6,33	7,75	12,240	14,7
25,88	7,67	8,70	11,340	18,1
38,69	8,41	9,53	11,330	23,4
41,75	9,07	9,90	10,910	24,7
46,69	10,15	10,88	10,710	34,1
53,31	11,59	11,71	10,100	38,4
58,79	12,78	12,60	9,860	46,7

En menant les tangentes au graphique $Q_c = f(c)$, on trouve pour les chaleurs différentielles d'adsorption, q_c, les valeurs suivantes :

$c \times 10^4$	0.	2.	4.	6.	8.	10.	12.
q_c (calg.)	14.600	12.870	11.250	9.330	8.350	7.400	7.170

c. Remarques. — Les courbes des chaleurs intégrales et différentielles en fonction des concentrations, ressemblent à celles des autres gaz étudiés, sauf l'oxygène. A une concentration donnée, la chaleur intégrale est voisine de celle de l'ammoniac, inférieure à celles de SH_2 et de l'oxygène dilué et plus grande que celles des autres gaz.

2. Liquides. — *a. Définition. — La chaleur de mouillage Q d'un liquide, sur un adsorbant solide, représente la chaleur intégrale d'adsorption du liquide, par gramme de solide, à la température de l'expérience et sous la pression atmosphérique.* Elle ne peut être rapportée comme pour les gaz à la molg d'adsorbé, car on ignore la concentration finale de l'adsorbant.

b. Mesure de Q. — Un poids connu de liquide est versé dans un calorimètre en laiton de 300$^{cm^3}$ de capacité, plongeant dans un gros Dewar argenté et calorifugé. On immerge dans ce liquide une ampoule de verre mince, scellée et lestée, contenant de 5 à 10^g d'adsorbant solide partiellement désorbé à l'étuve vers 250°. Au bout de quelques heures, on brise l'ampoule avec un écraseur et l'on note l'échauffement produit. Dans le cas d'un acide, le calorimètre en laiton est remplacé par un vase de verre mince, de même capacité.

(²) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1157; **226**, 1948, p. 492; **226**, 1948, p. 907; **226**, 1948, p. 2138; **228**, 1949, p. 833; **228**, 1949, p. 1420; *Bulletin de la Soc. chim.*, 5ᵉ série, **16**, 1949, p. 43.

c. Résultats obtenus. — Les mesures ont été faites à 15°-16°C, sauf pour l'acide acétique et le cyclohexanol étudiés à 20°C.

Liquides.	Poids moyen du liquide.	Poids moyen du charbon.	Δt. moyen.	Q_c. calg. moyen.
	g	g	°	cal
H_2O	200	11,128	0,465	9,02
$CH_3(CH_2)_5CH_3$ *n*	137,6	7,977	3,161	33,50
CCl_4	320,2	6,262	2,428	30,46
C_6H_6	176,8	9,089	3,118	29,49
$C_6H_5CH_3$	174	7,817	2,979	32,48
$C_6H_4(CH_3)_2$ ortho	172,6	5,569	2,240	32,64
$C_6H_5NH_2$	205	6,614	1,823	32,62
HCH_2OH	159,2	7,261	2,142	32,20
CH_3CH_2OH	158,8	7,089	2,121	31,40
$CH_3CH_2CH_2OH$	160,8	8,179	2,374	30,50
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	161,8	5,962	1,683	30,10
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	163,2	6,193	1,711	29,43
CH_2OH-CH_2OH	225	5,892	1,193	28,85
$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	247,5	8,011	0,634	12,12
$(CH_2)_5=CHOH$	188,8	8,511	1,324	14,70
$HCOOH$	244,2	10,893	2,218	25,96
$CH_3CO.OH$	211	10,960	2,504	25,70
$CH_3COOC_2H_5$	180,2	9,197	2,655	28,26
$CH_3COOC_5H_{11}$	174,8	9,212	2,493	25,85

d. Conclusions. — 1° *Les chaleurs de mouillage de la plupart des liquides ci-dessus sont comprises entre* 25 *et* 34 *calories.* Toutefois celles de l'eau, de la glycérine et du cyclohexanol sont inférieures à ces nombres.

2° *Pour les liquides d'une même série homologue, elles varient dans le même sens quand la masse moléculaire croît :* Q augmente avec cette dernière dans la série des carbures benzéniques et varie en sens inverse dans le cas des monoalcools primaires.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de réactions entre oxydes solides dans le vide.* Note (*) de MM. **Hubert Forestier** et **Jean-Pierre Kiehl**, présentée par M. Louis Hackspill.

Au cours de l'étude de l'influence de l'adsorption gazeuse sur la vitesse de réaction entre oxydes métalliques [1], notre attention a été attirée par la diminution accentuée de la vitesse de réaction dans le vide. Il nous a paru intéressant d'approfondir cette action négative du vide, qui pouvait conduire à des conclusions inattendues. Nous avons repris les expériences antérieures sur la

(*) Séance du 20 juin 1949.

(1) H. Forestier et J. P. Kiehl, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 47.

réaction

$$Fe_2O_3 + NiO \rightarrow Fe_2O_3NiO.$$

Le mélange des deux oxydes est déshydraté jusqu'à poids constant à 320° dans un vide de 10^{-5} mm Hg. Ce produit est ensuite placé dans le tube à réaction, dégazé une seconde fois à 320°, dans un vide de 6.10^{-6} mm Hg, puis recuit pendant 15 minutes sous pression constante.

Les résultats sont résumés dans la figure 1, ils conduisent aux conclusions suivantes :

1° La vitesse de formation du ferrite est une fonction linéaire du log. de la pression.

2° La vitesse de réaction tend vers zéro quand la pression tend vers zéro. Il est curieux de constater que les trois courbes extrapolées semblent converger vers l'ordonnée zéro pour le vide 10^{-8} mm Hg.

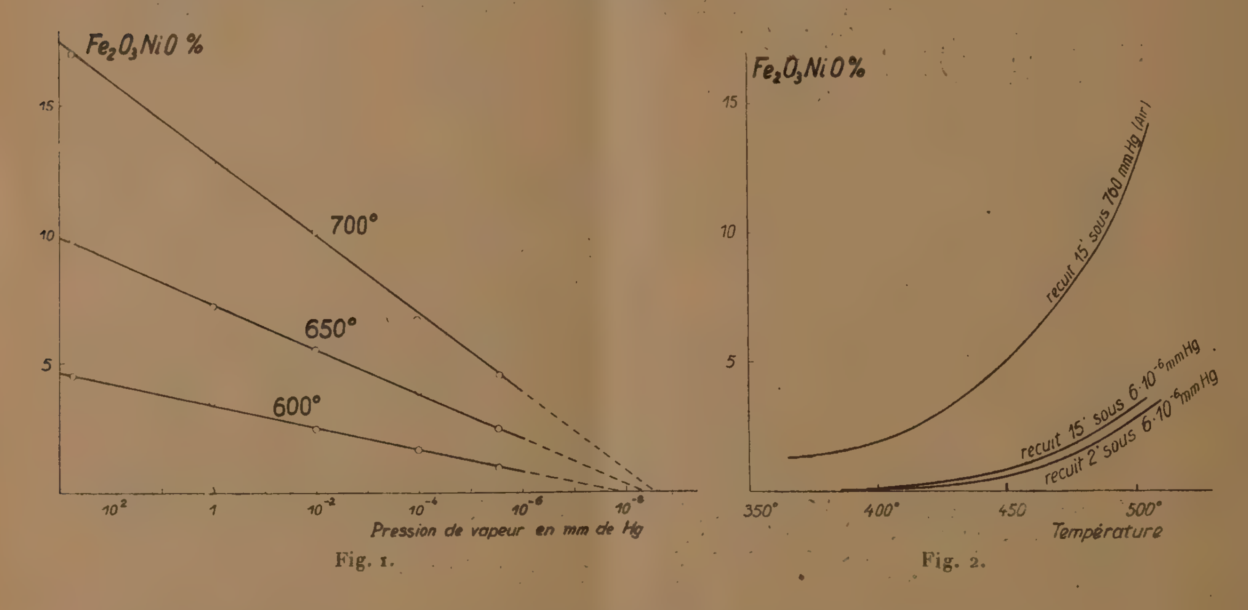


Fig. 1.

Fig. 2.

On peut admettre que la faible quantité de ferrite qui se forme dans le vide le plus élevé (6.10^{-6} mm Hg) peut être imputée à deux facteurs :

1° Réaction due à une petite quantité de gaz encore adsorbé à la température de recuit.

2° Réaction provenant d'une faible diffusion.

Nous avons pu montrer en effet que la formation du ferrite a lieu principalement au cours de la période du dégazage provoqué par la mise en température de l'échantillon et dont la durée est environ 2 minutes (0,6 % de ferrite formé sur 0,8 %).

Par ailleurs, pour minimiser l'importance du phénomène de diffusion, nous avons préparé un produit, provenant d'oxydes précipités simultanément, beaucoup plus actif que le précédent, donc nous permettant de travailler à plus basse température (*fig.* 2). Nous en déduisons que :

1° L'influence des gaz adsorbés est encore plus marquée que lors des expériences antérieures ([1]) (température de recuit plus basse, d'où adsorption de gaz plus élevée).

2° Après 2 minutes de recuit sous la pression de 6.10^{-6} mm Hg, la majeure partie du ferrite est combinée.

De l'ensemble de ces résultats il semble possible de tirer les conclusions suivantes :

1° La réaction entre nos oxydes solides n'existerait pas dans un vide parfait (au-dessous de la température de diffusion).

2° La similitude de l'allure des phénomènes que nous avons observés, aussi bien avec les gaz rares qu'avec des gaz comme O_2 ou H_2O, montre que l'adsorption gazeuse doit provenir d'une adsorption physique faisant intervenir les forces de van der Waals ; or, celles-ci, d'après les théories actuelles, provoqueraient à la surface du solide, la formation d'une couche de gaz condensé dans un état supercritique (à la température de nos expériences).

On pourrait admettre, dans ces conditions, une véritable dissolution des solides dans le fluide condensé, dissolution dont la possibilité a été démontrée expérimentalement dans certains cas par plusieurs auteurs ([2]). Cette dissolution expliquerait alors la réaction entre les deux solides, réaction limitée par la formation, dans la solution saturée, d'une couche de produit solide suffisamment continue pour arrêter les échanges.

Une telle hypothèse pourrait faciliter l'interprétation de nombreux phénomènes catalytiques et de problèmes relatifs à la genèse des roches.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action de la chaleur sur les mélanges d'urée et de biuret.* Note de MM. **Antoine-Pierre Rollet** et **Roger Cohen-Adad**, présentée par M. Louis Hackspill.

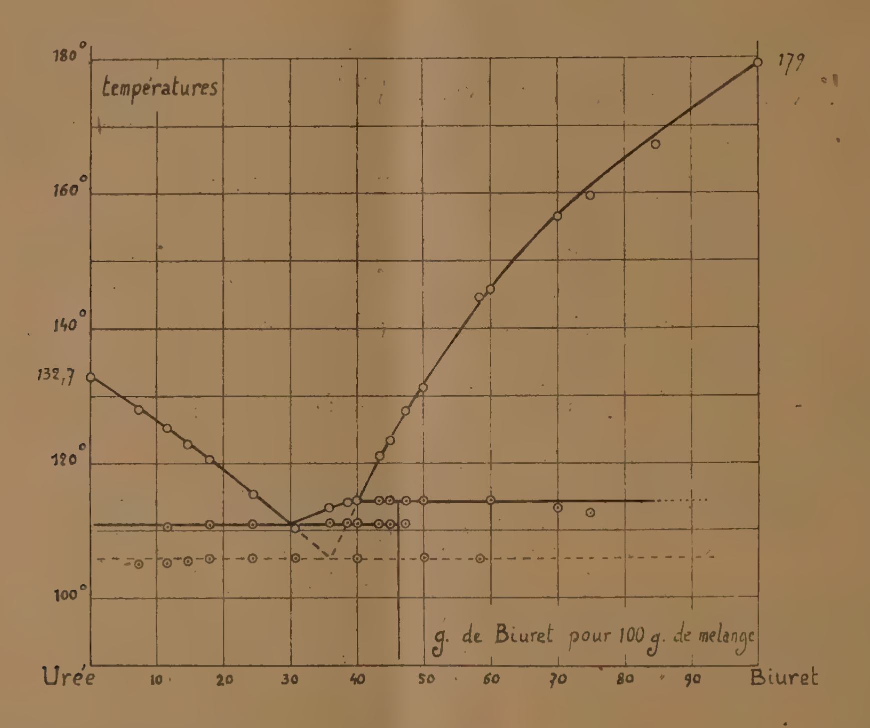
Quand on détermine par analyse thermique le point de fusion de l'urée on observe, en recommençant plusieurs fois l'opération sur un même produit, un abaissement progressif de la température de fusion ; un accident thermique de plus en plus important apparaît ensuite, tantôt à 106°, tantôt à 111°.

Nous avons étudié les mélanges urée-biuret. Ils ont été faits à partir d'urée sèche et de biuret anhydre ([1]), tous deux finement broyés et intimement mêlés. Pour chacun de ces mélanges nous avons tracé la courbe de première fusion, puis la courbe de refroidissement, enfin une ou plusieurs courbes d'échauffement. Nous avons évité de prolonger inutilement les durées de chauffage du liquide.

([2]) Van Nieuwenburg, *Centre de perfectionnement Ind. Conf.*, 1936-1937 ; J. Wyart, *Bull. Soc. Chim.*, **2**, 1949, p. D 28.

([1]) Le biuret cristallise avec une molécule d'eau qui part facilement vers 100°.

Dans les mélanges riches en urée la décomposition est encore lente. On obtient sur la courbe de première fusion un palier soit à 106°, soit à 111°. Avec les courbes de deuxième fusion le palier obtenu dépend des conditions du refroidissement qui a précédé l'opération. Un refroidissement lent accompagné d'agitation conduit en général au palier 111°; un refroidissement rapide donne celui de 106°. La fin de la fusion d'une même substance s'abaisse d'une opération à l'autre, à la suite du départ d'ammoniac. Ce gaz, quand la température dépasse 130°, se dégage en fines bulles du liquide et provoque un enrichissement en biuret.



Tant que la composition est inférieure à 30g de biuret pour 100g de mélange, le liquide obtenu en fin de fusion est transparent. Au delà de 30 %, un trouble ou une opalescence subsistent dans le liquide pour disparaître à une température qui s'élève selon la richesse en biuret. Aucun accident thermique ne marque la disparition de ce trouble.

Entre les compositions 40 et 45 %, on obtient tantôt deux paliers voisins, mais nettement distincts, l'un à 111°, l'autre à 114°,5, tantôt un palier unique à 106°. Au delà de 50 %, on ne retrouve plus qu'un seul palier à 114°,5. Pour ces mélanges, le système évolue rapidement. La première fusion conduit à porter la température jusqu'à 160 ou 180°; la décomposition devient active. Outre le biuret, il se forme de l'ammélide et de l'acide cyanurique, responsables probablement du trouble laiteux qui persiste quelques instants dans le liquide.

Le biuret pur tassé dans un gros tube à essai donne quand on le chauffe rapidement un palier à 179°. On obtient alors un liquide blanc laiteux, très

fluide, qui mousse et épaissit rapidement. La courbe d'échauffement, après un net palier de fusion à 179°, montre une forte absorption de chaleur qui cesse quand tout est redevenu solide par décomposition. Cette absorption de chaleur se produit dans un intervalle de température qui varie avec la vitesse d'échauffement. Quand celle-ci est lente, elle s'étend de 170 à 190°, provoquant d'abord un abaissement de la fin du palier de fusion. Avec un échauffement rapide, l'absorption de chaleur commence au-dessus de 180° et se termine vers 220°.

La décomposition du biuret n'a lieu que lorsqu'il est liquide. Elle donne de l'ammoniac et une très petite quantité d'eau. C'est l'acide cyanurique qui se forme principalement.

Différents auteurs ont indiqué pour le biuret des points de fusion compris entre 190 et 196°. Il semble qu'ils aient donné en réalité une température de décomposition correspondant à leurs conditions de travail.

En portant sur un diagramme les accidents thermiques observés (pour les mélanges de plus de 55 % seuls les accidents de la première fusion ont été retenus) on obtient la figure ci-contre :

Le diagramme comporte un point de transition (114°,5) et deux points d'eutexie dont l'un à 106° est métastable (phases solides : urée et biuret). Une combinaison chimique se manifeste et correspond à la composition 46,2 %, c'est-à-dire à l'addition de deux molécules d'urée à une molécule de biuret.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle détermination en absence d'oxygène du potentiel de dissolution de l'aluminium poli électrolytiquement.* Note (*) de MM. **Georges Chaudron**, **Paul Lacombe** et **Georges Youssov**, présentée par M. Albert Portevin.

Nous avons montré antérieurement, en collaboration avec P. Morize ([1]), que le polissage électrolytique de l'aluminium pur dans le bain d'anhydride acétique et d'acide perchlorique de Jacquet peut donner une surface sensiblement exempte d'oxyde. Cette conclusion est déduite de nos mesures du potentiel de dissolution dans une solution de ClNa 3 %. Dans ces conditions, la feuille d'aluminium étudiée se comporte, au point de vue de la fidélité des mesures, comme une électrode réversible. De plus, cette technique s'est révélée beaucoup plus sensible que la méthode de diffraction électronique pour déceler de très minces couches d'oxyde ([2]). Le métal poli électrolytiquement a un potentiel de — 1,20 V. Mais, après exposition prolongée à l'air ou après polis-

(*) Séance du 4 juillet 1949.

([1]) P. Morize, P. Lacombe et G. Chaudron, *Journées des États de Surface*, Paris, 1945; P. Morize et P. Lacombe, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 658.

([2]) H. Raether, *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1247; A. Druet et P. Jacquet, *Métaux et Corrosion*, n° **265**, septembre 1947, p. 139.

sage mécanique, son potentiel atteint — 0,74 V, valeur qui caractérise une surface d'aluminium oxydée.

Cependant cette valeur de — 1,20 V est loin d'atteindre la valeur théorique de — 1,95 V ([3]), calculée à partir de données thermodynamiques ; on pouvait donc penser que cet état de surface correspond à un métal qui a été très légèrement oxydé au contact de l'air. Nous avons donc pensé qu'il était intéressant d'effectuer toutes les opérations de polissage et de mesure du potentiel dans un même tube laboratoire et dans un gaz inerte. La figure 1 représente le schéma du dispositif : une même enceinte peut être mise successivement en communi-

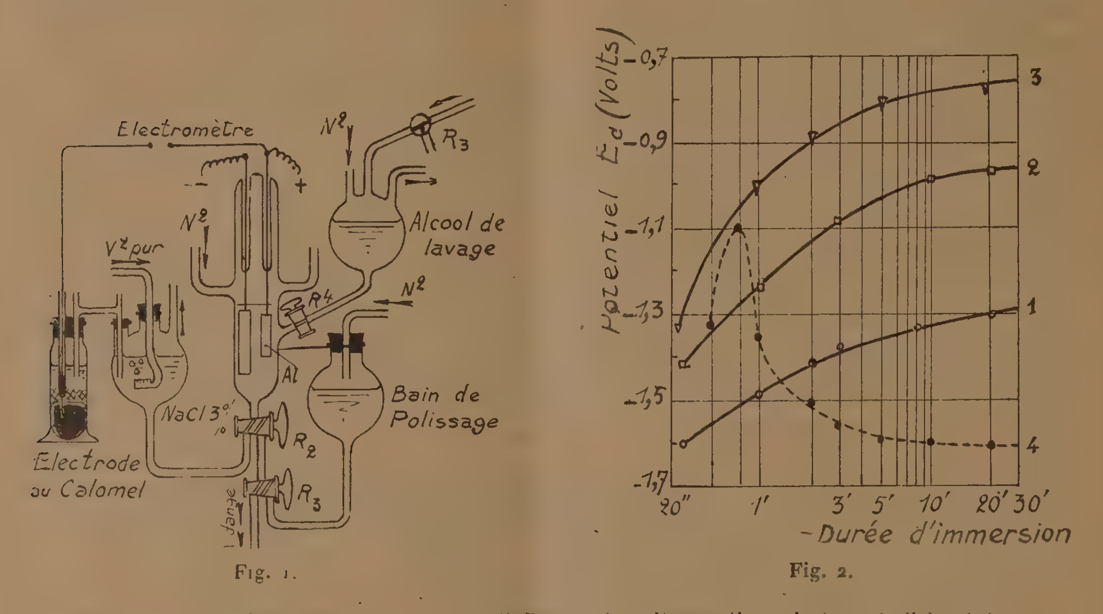


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Appareil de mesure permettant d'effectuer le polissage électrolytique de l'aluminium, le lavage et la mesure du potentiel d'électrode à l'abri de l'air.

Fig. 2. — Variation du potentiel de l'aluminium poli électrolytiquement au cours de l'immersion dans le chlorure de sodium.
1, métal poli, lavé à l'alcool butylique anhydre, mesure à l'abri de l'air; 2, métal poli, lavé à l'alcool butylique anhydre, mais mesure à l'air; 3, mesure à l'air après lavage à l'alcool aéré; 4, mesure dans NaCl 3 % + 0,2 % $HgCl_2$.

cation avec trois ballons contenant le bain de polissage, l'alcool anhydre de lavage et la solution de chlorure de sodium à 3 % désaérée. L'ensemble de l'appareil se trouve traversé par un courant continu d'azote sec et pur. De plus, l'alcool éthylique qu'on ne peut déshydrater par simple distillation est remplacé par de l'alcool butylique bidistillé.

L'influence de ces différents facteurs sur l'oxydation du métal poli électrolytiquement est nettement mise en évidence sur la figure 2 par la variation du potentiel en fonction de la durée d'immersion dans la solution de chlorure de

([3]) U. R. Évans, *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*, Londres, 1946, p. 24.

sodium. Dans le cas de mesures effectuées après lavage à l'alcool butylique anhydre et dans l'azote pur, on obtient pour le potentiel initial une valeur beaucoup plus anodique — 1,60 V. Cette valeur évolue lentement au cours de l'immersion dans la solution désaérée de chlorure de sodium (courbe 1 de la figure 2). La nécessité de purifier, de déshydrater et de désaérer complètement l'alcool de lavage est mise en évidence par la comparaison des courbes 2 et 3 obtenues respectivement avec de l'alcool désaéré et aéré. D'autre part, les mesures faites sans être à l'abri de l'air montrent une évolution beaucoup plus rapide du potentiel vers des valeurs qui correspondent au métal oxydé.

Divers auteurs avaient déjà trouvé une valeur du potentiel voisine de — 1,60 V mais en présence d'une trace de chlorure mercurique dans l'électrolyte. Ce sel donne, comme on le sait, un amalgame d'aluminium provoquant la destruction de la pellicule d'alumine. Nous avons fait des mesures sur un métal oxydé, dans une solution à 3 % ClNa + 0,2 % Cl_2Hg. On observe alors une variation continue du potentiel au début de l'immersion dans la solution, qui correspond à la destruction progressive de la pellicule d'alumine par formation de l'amalgame. Après quelques minutes, ce potentiel se stabilise d'une façon parfaitement reproductible à la valeur de — 1,625 V (courbe 4 de la *fig.* 2). Ce résultat confirme l'intérêt de la nouvelle méthode de polissage en atmosphère inerte.

Enfin, il est important de signaler que le critère d'un polissage correct donnant une valeur initiale de potentiel voisine de — 1,60 V est la formation au contact de la solution de NaCl 3 % d'une couche d'oxyde brune nettement distincte de la couche d'alumine classique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'adhérence spontanée du fer naissant.*

Note de M. **Pierre Henry**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Le fer produit par réduction de poudres de minerai à une température trop basse pour qu'un frittage se produise montre cependant une très forte tendance à s'agglomérer, tendance qu'on ne rencontre pas au même degré dans la réduction des autres oxydes métalliques. Diverses raisons, exposées ci-dessous, portent à croire qu'une partie au moins de cette adhérence est de nature magnétique et liée à la formation des domaines de Weiss.

La théorie de l'aimantation spontanée des corps ferro-magnétiques et des domaines élémentaires d'aimantation ne tient compte que des diverses formes d'énergie qui contribuent à l'aimantation spontanée d'un cristal isolé et de celle qui résulte des actions mutuelles entre un cristal isolé et un champ magnétique extérieur. La grandeur de l'aimantation spontanée et sa variation en fonction de la température sont principalement déterminées par l'énergie électrostatique d'échange entre électrons générateurs du ferromagnétisme, tandis que la localisation des domaines est principalement due à l'énergie

magnétique de forme, c'est-à-dire au champ démagnétisant engendré par la surface extérieure du cristal. Les systèmes polycristallins sont considérés dans la théorie comme des ensembles statistiques de cristaux isolés sans qu'on fasse intervenir explicitement une énergie d'assemblage (¹).

La réduction par un gaz à basse température d'un oxyde de fer en poudre s'accompagne de la destruction du réseau cristallin de l'oxyde, de la réjuvénation des surfaces et de changements de forme des grains. Une aimantation spontanée apparaît dans chaque grain. Elle se répartit en domaines, mais la détermination de ces domaines ne peut dépendre exclusivement de chaque grain considéré en soi, car le contact des grains est intime en raison de la réjuvénation des surfaces et des changements de forme dus à la fois au changement du réseau cristallin et à la magnétostriction spontanée qui accompagne l'aimantation spontanée. L'action des grains voisins sur la détermination des domaines dans un grain particulier implique une énergie d'assemblage qui est sans doute l'une des causes, et peut-être la seule cause, de l'adhérence des grains réduits les uns aux autres. Le travail qu'il faut dépenser pour détruire les adhérences mesure cette énergie d'assemblage. Les raisons qui portent à croire qu'elle est liée au ferromagnétisme sont les suivantes :

1. L'adhérence observée est très différente de l'adhérence de frittage qui apparaît quand l'agitation thermique rend instables les portions du réseau déformées par le voisinage de la surface du grain. Elle se produit à une température bien plus basse. Les poudres de métaux non ferromagnétiques se laissent réduire à basse température sans adhérence.

2. Les figures de Bitter-Akoulov montrent qu'un grain ferromagnétique isolé possède, même après la constitution des domaines, un champ magnétique extérieur non nul, qui ne se fait sentir qu'à des distances faibles, mais cependant supérieures à la distance à laquelle les forces de cohésion sont sensibles. La dispersion d'un faisceau d'électrons longeant la surface d'un monocristal ferromagnétique, observée par Germer, est également due à ce champ extérieur.

La libération des grains adhérents provoque une redistribution des domaines, qui réduit le champ extérieur de chaque grain. Le champ rémanent après cette redistribution est trop faible pour provoquer des adhérences par simple contact. L'énergie libre d'origine ferromagnétique devient minimum pour chaque grain, mais elle n'est pas minimum pour l'ensemble des grains, ensemble qui pourrait encore perdre l'énergie dépensée pour libérer les grains. L'hystérésis ferromagnétique s'oppose à la réapparition de l'adhérence en même temps que la souillure des surfaces par adsorption de gaz.

L'énergie d'assemblage est probablement de même nature que l'énergie magnétique de forme et elle pourrait apparaître dans les calculs statistiques

(¹) S. V. Vonsvoskii et Y. S. Chour, *Ferromagnétisme*, Moscou, 1948, 816 pages (en russe).

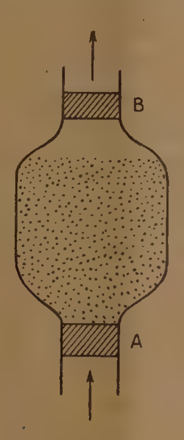
comme un tenseur démagnétisant externe, analogue au tenseur démagnétisant interne et dépendant de la granulométrie et de la densité apparente.

Une étude expérimentale approfondie de l'adhérence du fer naissant présenterait un grand intérêt technique parce que ce sont ces adhérences qui opposent un obstacle, jusqu'à présent insurmontable, à la réduction des minerais de fer dans les conditions énergétiques les plus favorables.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude expérimentale de la cinétique d'une réaction gaz solide.* Note (*) de M. **Jean-Michel Dunoyer**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note antérieure [1] nous avons traité théoriquement l'étude cinétique de la réaction d'un gaz sur une poudre, en supposant que les grains de la poudre sont en suspension dans le gaz tels que les grains constituant une fumée. Cette condition supprime l'influence de la diffusion à travers la masse pulvérulente, seule la diffusion à travers les grains eux-mêmes pouvant agir sur la vitesse du phénomène.

Expérimentalement il est très difficile de réaliser ces conditions idéales. Il n'est pas facile de réaliser des nuages de poussières suffisamment ténues dans le plus grand nombre des cas.



Le dispositif expérimental suivant permet toutefois de se rapprocher de ces conditions. La poudre est placée dans un tube dont la partie principale a la forme de la figure ; en A se trouve un tampon de coton de verre peu serré offrant au gaz un passage facile, en B se trouve un autre tampon beaucoup plus serré offrant une certaine résistance au passage du gaz. Dans ces conditions, en choisissant convenablement les dimensions, le contact entre la poudre et le gaz est bon. On peut s'en rendre compte en regardant ce qui se passe au

(*) Séance du 27 juin 1949.

(1) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1729.

moment où l'on introduit le gaz dans l'appareil. On constate au moment de son entrée un gonflement de toute la masse de la poudre, gonflement qui indique une diffusion homogène du gaz dans la masse pulvérulente.

Nous avons étudié avec un dispositif de ce genre la réaction

$$MoO_3 + H_2 \rightarrow MoO_2 + H_2O$$

à des températures, comprises entre 375° C et 450° C, telles que la vitesse de la réaction soit petite et qu'il n'y ait pas de réduction de MoO_2 par H_2. La vitesse de réaction est suffisamment lente pour qu'à chaque instant la concentration de la vapeur d'eau formée par la réaction soit très petite par rapport à la concentration de H_2. Cette vapeur d'eau est entraînée par le courant gazeux et absorbée par un desséchant.

L'étude théorique de la vitesse d'une réaction gaz solide en tenant compte de la diffusion à l'intérieur des grains (Note précédente) nous a montré qu'au bout d'un certain temps le nombre de moles du solide initial subsistant dans la masse du réactif varie en fonction du temps suivant la loi

$$(1) \qquad N = N_0 e^{-H't}.$$

Avec les notations employées antérieurement $H' = Hu_0$. Les expériences décrites ici ont pour but de vérifier si pour une pression déterminée du gaz, la quantité H' trouvée expérimentalement est constante pour une température donnée.

La détermination de H' dans le cas de la réaction étudiée est faite de la manière suivante : soit p_0 la masse initiale de poudre, p sa masse à un instant t, n_0 et n les nombres de moles de MoO_3 à l'instant initial et au temps t, on a

$$p_0 = n_0(Mo + 3O)$$
$$p = n(Mo + 3O) + (n_0 - n)(Mo + 2O)$$

en tenant compte de (1) on trouve

$$H' = -\frac{1}{t}\frac{1}{\log e}\log\left[1 - \frac{Mo + 3O}{O}\frac{p_0 - p}{p_0}\right].$$

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Température (en °C).		Durée de la réaction (en minutes). 30.	45.	60.	90.	120.	135.	180.
365........	$H'.10^6 =$	–	5,96	–	5,12	–	5,12	5,12
372........	$H'.10^6 =$	–	9,37	–	11,5[illegible]	–	9,27	11,18
383........	$H'.10^6$	19,2	–	17,9	19,15	21,4	–	–
394........	$H'.10^6$	52,5	–	52,4	49,1	47	–	–
405........	–	–	–	–	63,8	61,6	63,4	–

On voit que pour une température donnée la vitesse de réaction fournie par

l'expérience, calculée conformément aux conclusions de la théorie, est effectivement constante, aux erreurs d'expériences près que comporte ce genre de mesures.

ÉLECTROCHIMIE. — *L'oxydation anodique du ferro-chrome dans une solution de soude.* Note de MM. **Jean Besson** et **Chu Yung-Chao**, présentée par M. Louis Hackspill.

Alors que l'oxydation anodique des ferro-manganèses en solution alcaline a été souvent étudiée, celle des ferro-chromes n'a fait l'objet que d'un travail de quelque importance, celui de Thompson [1] en 1924, et d'un brevet [2] qui ne semble pas avoir reçu d'application.

Nous en avons repris l'étude, en mesurant, dans différentes conditions, le rendement en courant de l'opération. Deux échantillons de ferro-chrome ont été utilisés; ils possèdent la composition suivante :

	Fe.	Cr.	C.	Si.
Échantillon I........	32,4 %	60,0 %	6,3 %	1,3 %
Échantillon II.......	29,2	63,9	6,9	Traces

Le ferro-chrome, en bloc d'environ 50^g, est poli à la meule; soudé à une tige de fer, il constitue l'anode. La cathode, en fer, cylindrique, l'entoure complètement. La température du bain est maintenue aussi constante que possible et l'agitation entretenue par un courant d'air comprimé barbotant dans la solution.

Résultats. — Dès le passage du courant, la couleur jaune du chromate apparaît, tandis que le fer est oxydé à l'état d'hydroxyde ferrique qui précipite, mêlé d'un peu de ferro-chrome désagrégé. En dosant la quantité de chromate formé après passage d'une quantité donnée d'électricité, on détermine le rendement en courant de l'oxydation, c'est-à-dire le rapport entre la quantité d'électricité théoriquement nécessaire à la transformation : $Cr^{0} - 6e \rightarrow Cr^{6+}$, et celle qui a été effectivement consommée. Remarquons que ce rendement ne peut atteindre 100 %, puisqu'une partie de l'énergie dépensée sert à transformer le fer métallique en composé ferrique. Pour l'échantillon I, sa valeur maximum est 69,8 % ou 63,4 %, suivant que l'on admet une oxydation du carbone, à l'état de CO ou de CO_2.

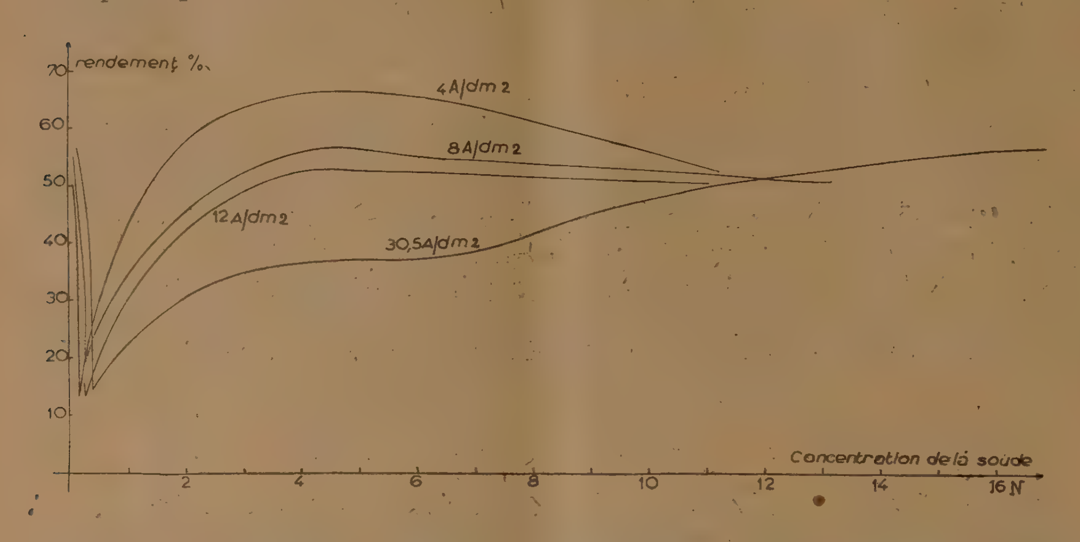
Les courbes de la figure représentent, pour différentes densités de courant, les variations de ce rendement en fonction de la concentration en soude du bain. Toutes présentent un minimum aigu, puis croissent, continuement si la densité de courant est grande, jusqu'à un palier ou un maximum si elle est plus faible.

---

(1) M. D. Thompson, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 46, 1924, p. 51.

(2) A. Jouve, A. Helbronner et Soc. Hydro-électrique et métallurgique du Palais, *British Patent*, 177.174 *U. S. Patent* 1.492.636.

Ce maximum ou ce palier est atteint pour une concentration voisine de 4,5 N. Le rendement correspondant, d'autant meilleur que la densité de courant est plus faible, s'élève alors jusqu'à 66 % ; il est donc proche de la valeur théorique maximum et la dépense d'énergie nécessaire à la fabrication de 1^kg^ de chromate ne dépasse pas 3 kWh.



Nous avons cherché à préciser les phénomènes correspondant à chaque partie de ces courbes.

a. Dans les bains peu concentrés en soude, l'anode en ferrochrome reste brillante et les boues d'électrolyse contiennent, outre l'hydroxyde de fer, des quantités notables de chrome à l'état trivalent. Nous admettons que la formation d'acide chromique à l'anode rend la solution acide au voisinage immédiat de celle-ci. Dans ces conditions, le chrome se dissout partiellement à l'état trivalent et précipite ensuite sous forme d'hydroxyde.

b. Dans les bains de concentration supérieure à celle du minimum, les boues ne contiennent plus que de l'hydroxyde de fer, tandis que l'anode se recouvre d'une pellicule brune, d'aspect presque colloïdal au voisinage du minimum, puis de plus en plus nettement granuleuse à mesure que la concentration en soude augmente. Séchée, elle contient en moyenne 74 % de Fe_2O_3 [teneur théorique de $Fe(OH)_3$: 74,8 %] et pas de chrome. Son spectre de rayons X présente trois raies très nettes, que l'on retrouve, mais plus floues, dans le spectre des boues. Il s'agit donc d'un oxyde de fer cristallisé de composition voisine de Fe_2O_3, $3H_2O$.

c. Pour des teneurs en soude encore plus élevées, et seulement si l'on utilise une très forte densité de courant, nous avons vu que le rendement continue à croître. On constate alors que la pellicule d'oxyde ferrique ne se forme plus. En même temps, le bain prend une teinte rouge et, après filtration, laisse déposer peu à peu une petite quantité d'hydroxyde ferrique. Ces faits sont dus

à l'oxydation de la pellicule à l'état de ferrate, phénomène déjà signalé par l'un de nous ([3]).

En résumé, l'oxydation anodique du ferro-chrome en solution de soude conduit au chromate, avec un rendement en courant qui peut atteindre le maximum théorique. Il faut, pour cela, opérer dans un bain de concentration voisine de 4,5N, avec une densité de courant faible. Cette oxydation s'accompagne de la formation, sur l'anode, d'une pellicule d'oxyde de fer, plus ou moins adhérente qui influe ainsi sur le rendement.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés mécaniques des fils de polyhexaméthylène dihydroxy αα'-adipamide.* Note de MM. **Gérard Beauvalet** et **Georges Champetier**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Le polyhexaméthylène dihydroxy adipamide préparé par polycondensation de l'acide dihydroxy αα'-adipique et de l'hexaméthylène diamine ([1]) est formé de longues chaînes polyamidiques portant latéralement des fonctions oxhydrile libres. La cohésion des macromolécules est assurée par deux types d'interactions hydrogène, les unes se développant entre les groupes CO et NH, les autres entre les oxhydriles de deux chaînes voisines ([2]).

Après polycondensation, l'extrusion du polyamide hydroxylé fondu donne un fil étirable à froid de 500 % environ. Les propriétés mécaniques de ce fil ont été étudiées à l'aide de la micromachine de traction de M. Chevenard par trois techniques différentes. La traction continue a fourni la résistance et l'allongement à la rupture du fil; une traction discontinue en appliquant des efforts croissants, de manière à tracer des cycles d'amplitude de plus en plus grande, a donné les allongements et les déformations du fil en fonction de l'effort ainsi que le coefficient du travail élastique, rapport du travail élastique au travail total; enfin, la technique des petits cycles fixés a permis de déterminer le module d'Young en fonction de la force appliquée.

En accord avec les observations faites sur les clichés de diffraction de rayons X, l'étude des propriétés mécaniques fait apparaître que les interactions hydrogène se développent progressivement en même temps que la cristallinité du polyamide au cours de son vieillissement à froid.

Les variations du module d'Young au cours de tractions successives sont comparables à celles de la kératine ([3]). Le module d'Young du polyamide hydroxylé commence par décroître pour croître ensuite. Le parallélisme des macromolécules ne paraît donc être obtenu qu'après destruction de liaisons

([3]) J. Besson, *Ann. de Chim.*, (2e série), **12**, 1947, p. 527.

([1]) G. Beauvalet, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1866.

([2]) G. Beauvalet, G. Champetier et R. Tertian, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 2028.

([3]) P. Chevenard et G. Champetier, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 954.

hydrogène transversales établies vraisemblablement entre des groupements oxhydrile appartenant à des chaînes macromoléculaires assez fortement désorientées initialement. Une fois cette parallélisation réalisée, le polyamide hydroxylé se comporte comme les polyamides normaux du type Nylon.

	Résistance à la rupture (kg/mm²).	Allongement à la rupture (%).	Déformation maxima (%).	Coefficient de travail élastique (%).	Taux d'étirement (%).
Polyamide hydroxylé					
après filage........	50	25	13	56	500
après trois mois...	70	16	8	58	
après six mois.....	90	17	7	50	
non hydroxylé	50	14	3	83	450

D'autre part, le recuit des fils étirés à température un peu inférieure au point de ramollissement (T : 158°), provoque une réaction des oxhydriles entre eux, donnant naissance, par déshydratation, à des liaisons pontales éther-oxyde. Il en résulte un accroissement de la cohésion entre les chaînes macromoléculaires dû à la formation de ces liaisons covalentes se traduisant par une augmentation de la charge de rupture, mais aussi une augmentation de la rigidité de la structure cristalline s'accompagnant d'une diminution de l'allongement à la rupture.

Temps de recuit.	Avant recuit.	40h.	90h.	150h.	Fibre recuite mais non étirée.
Résistance à la rupture (R Kg/mm²)........	50	56	78	70	68
Allongement à la rupture (A %)...........	25	16	21	14	25
Déformation maxima (D %)..............	13	5	8	6	13
Coefficient de travail élastique (C_t %)....	56	63	63	52	55

L'immersion des fils dans l'eau provoque un changement complet des qualités mécaniques qui deviennent très médiocres, tandis que le mécanisme de déformation se rapproche de celui des polyamides normaux. Ces caractères sont attribuables à la fixation de l'eau sur les oxhydriles détruisant les liaisons hydrogène qui les unissaient primitivement. Ceci confirme le rôle important que jouent ces oxhydriles dans la structure cristalline.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation électrolytique et les propriétés des borures d'uranium.* Note de MM. **Jean-Lucien Andrieux** et **Pierre Blum**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'un de nous [1] a montré qu'en électrolysant un bain fondu à base de borate et de fluorure alcalino-terreux tenant en dissolution une certaine quantité d'oxyde d'uranium, U_3O_8, on recueille après traitement de la masse finale par

[1] J.-L. Andrieux, *Thèse*, Paris, 1929; *Annales de Chimie*, 10, 1929, p. 423.

l'acide chlorhydrique dilué, de notables quantités de cristaux d'un borure répondant à la formule UB_4.

Il nous a semblé intéressant de reprendre ces essais en faisant varier les concentrations respectives de B_2O_3 et de U_3O_8 dans le bain, pour essayer de préparer d'autres borures d'uranium. Nous avons choisi des bains à base de borates et de fluorure de magnésium, car ils présentent l'avantage de donner des produits plus purs et mieux cristallisés que ceux à base d'autres métaux alcalino-terreux.

Les expériences ont été faites au moyen de notre dispositif habituel, le creuset de charbon fonctionnant comme cathode, une baguette de graphite servant d'anode. Le tableau suivant résume les conditions dans lesquelles les essais ont été effectués et les résultats obtenus :

N°.	Composition du bain.	Température (°C.)	Tension moyenne (volts).	Intensité moyenne (ampères).	Durée (h.)	Produits obtenus.
1.	$2B_2O_3$, $MgO + MgF_2 + 1/20\ U_3O_8$.....	1100	12	23	1,30	UB_4
2.	$2B_2O_3$, $MgO + MgF_2 + 1/10\ U_3O_8$.....	1100	10	20	1,15	UB_4
3.	B_2O_3, $MgO + MgF_2 + 1/20\ U_3O_8$.....	1100	8	25	1,30	UB_4
4.	$2B_2O_3$, $MgO + MgF_2 + 1/40\ U_3O_8$.....	1100	19	23	1	$UB_4 + UB_{12}$

L'étude des trois premiers essais montre que lorsqu'on fait croître la concentration de l'oxyde d'uranium du simple au double, par rapport à B_2O_3, soit par une augmentation de la quantité de U_3O_8 dissoute dans le bain, soit au contraire par l'emploi de métaborate de magnésium au lieu de diborate, on n'aboutit qu'à la formation de quantités plus ou moins importantes de borure UB_4, le rendement en bore diminuant considérablement lorsque l'on passe d'un bain acide à un bain neutre. Ainsi l'essai n° 3 ne fournit que 1^g de cristaux contre environ 5^g dans l'essai n° 1.

Dans l'essai n° 4, nous avons fait varier la concentration de U_3O_8 en sens inverse et nous sommes descendus jusqu'à 1/40 de molécule d'oxyde. Nous avons obtenu cette fois un mélange d'un peu d'UB_4 et d'une quantité assez importante, environ 3^g d'un borure nouveau, auquel l'analyse attribue la formule UB_{12}. Il ne nous a pas été possible jusqu'à présent d'obtenir du borure plus riche en bore.

Propriétés des borures d'uranium. — Sous le microscope, UB_4 se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques ayant un éclat métallique à reflets blanc jaunâtre; quant à UB_{12}, il se présente sous forme d'amas de petits cristaux de forme octaédrique et de plaquettes, ayant un éclat métallique à reflets gris d'acier.

Les mesures de densités donnent les valeurs suivantes : pour UB_4, d^{15} 9,32 et pour UB_{12}, d^{18} 5,65.

Ces deux borures sont très durs et rayent le quartz et la topaze.

Au point de vue chimique, les deux borures sont décomposés par les

peroxydes de plomb et de sodium. L'eau oxygénée concentrée et l'acide nitrique les dissolvent facilement. Cependant, alors que UB_4 est attaqué par les acides chlorhydrique et fluorhydrique concentrés ou étendus, lentement à froid et très rapidement à chaud, UB_{12} est absolument inattaqué par ces deux acides bouillants et à toutes concentrations; cette particularité nous a permis de séparer aisément UB_{12} de UB_4 par attaque sélective. L'acide sulfurique concentré et bouillant attaque très lentement UB_{12}, beaucoup plus rapidement UB_4.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les alcalis dans les ciments artificiels; leur origine et leur comportement vis-à-vis de l'eau.* Note de MM. **Louis Chassevent** et **Paul Stiglitz**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Nous avons montré précédemment que l'hydratation des ciments dépend des compositions des solutions formées par le contact des ciments avec l'eau [1]. Ces compositions sont généralement déterminées en agitant dans l'eau très peu de ciment, couramment 100 à 2000 fois moins que pour la préparation des bétons, afin de pouvoir séparer facilement le liquide du solide pour les analyser. Les expériences effectuées dans de telles conditions par de nombreux chercheurs ont conduit à conclure que les ciments artificiels s'hydratent au sein de solutions sursaturées en chaux contenant de $1^g,3$ à $1^g,7$ d'oxyde de calcium par litre à la température ambiante.

Nous avons constaté que cette conclusion ne correspondait pas à la réalité dans tous les cas où nous avons mis en contact avec peu d'eau, de même que dans la pratique, des ciments artificiels fabriqués dans une usine de la région parisienne. L'hydratation de ces ciments s'effectuait dans des solutions contenant par litre seulement quelques décigrammes de chaux mais, par contre, plusieurs grammes de potasse provenant de la dissolution très rapide des alcalis des ciments. Cependant ces ciments n'étaient pas exceptionnellement riches en alcalis (K_2O : 0,74 à 0,90 % ; Na_2O : 0,13 à 0,20 %). En outre, plusieurs chercheurs ont obtenu des résultats analogues aux nôtres en étudiant divers ciments artificiels fabriqués à l'étranger [2]. Par conséquent il convient d'attacher une très grande importance à la présence de petites quantités d'alcalis dans les études de la prise et de l'hydratation des ciments artificiels.

Nous avons été ainsi conduits à examiner les origines et les transformations des alcalis dans les fabrications des ciments employés pour nos études.

Origine des alcalis. — Il est généralement admis que les alcalis des ciments

---

[1] *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1499.

[2] *Stein Zement*, 1930, p. 240; *Hänsel Zement*, 1933, p. 625; *Hein Tonind. Ztg.*, 1932, p. 203; *Roller Ind. Eng. Chem.*, 1934, p. 669; *Kalousek Rock Prod.*, 1941, p. 52; *Hedin Rev. Mat. Const.*, 1947, p. 300; *Hansen et Pressler Ind. Eng. Chem.*, 1947, p. 1280.

artificiels proviennent essentiellement des matières premières argileuses. Une partie des alcalis des argiles se retrouve dans le clinker tandis que l'autre partie est volatilisée dans les fours puis entraînée par les gaz vers les chambres de dépoussiérage. Mais nous avons constaté qu'il existe en plus une autre source importante d'alcalis depuis que les circonstances économiques ont conduit à employer en France des charbons très riches en cendres pour cuire les ciments. Les changements très fréquents de la qualité des charbons fournis depuis 1939 aux cimenteries françaises ont pour effet d'introduire dans les fours à ciment des quantités variables et parfois très importantes d'alcalis ainsi que le montre le tableau ci-dessous. Il convient de rapprocher ces variations des irrégularités de prise observées parfois en fabriquant des ciments à partir de pâtes de composition constante.

Quantités d'alcalis introduites dans un four à ciment pour un kilogramme de clinker cuit à raison de 1500 cal/kg *de clinker.*

	Provenance.	Cendres.	Matières volatiles.	K_2O.	Na_2O.
I. Par la pâte à ciment				6g,60	1g,1
II. Par les cendres de divers charbons.	Américain	15,2 %	8,1 %	0,67	0,12
		17,2	25,8	1,05	0,02
	Mélange	25,2	17,6	1,79	–
	Kreuzwald	31,3	27,8	3,83	0,15
	Bruay	43,4	13,8	5,27	0,26
	Saint-Étienne	40,3	16,1	5,64	0,30
	Oignies	58,5	7,7	12,73	0,34

État des alcalis des clinkers, ciments et poussières. — Les alcalis n'existaient pas sous le même état dans les clinkers que dans les poussières recueillies à la sortie des fours.

Les alcalis des clinkers et des ciments se dissolvaient rapidement dans l'eau. En quelques minutes 35 à 40 % de la potasse passait en solution. La potasse n'était donc pas répartie régulièrement dans les cristaux de silicates tri et bicalciques, ces constituants essentiels des ciments artificiels n'étant attaqués que très lentement par l'eau. En outre la dissolution rapide de la potasse n'était pas due à ce qu'une partie importante de ce corps existait à l'état de sulfate de potassium ainsi que l'a indiqué Taylor. Nous avons en effet obtenu une dissolution rapide de la potasse de clinkers ne contenant pas de sulfate. Nous avons été ainsi conduits à admettre que la dissolution rapide des alcalis des clinkers est due :

1° à une solubilisation des alcalis des matières argileuses et des cendres par les matières calcaires au cours de la cuisson, analogue à celle obtenue par application de la méthode de Lawrence Smith pour le dosage des alcalis;

2° à la concentration des alcalis dans la partie alumineuse fondue au cours de

la cuisson et enrobant les cristaux de silicate de calcium, ainsi que l'ont admis également plusieurs chercheurs.

Les poussières contenaient 8 à 10 fois plus d'alcalis que les clinkers. Mais les alcalis des poussières ne se dissolvaient que très lentement dans l'eau, soit 6,4 % après 1 jour, et 8,2 % après six mois. Cette lente dissolution s'explique du fait que les poussières étaient, de même que certains verres peu attaquables par l'eau, riches en silice et pauvres en chaux, contrairement aux clinkers.

En résumé, l'hydratation des ciments artificiels est influencée par la présence, dans ces ciments, de petites quantités d'alcalis (0,2 à 1,5 %). Ces quantités dépendent, non seulement de la composition des matières premières argileuses, mais également des variations très fréquentes et très importantes de la teneur en cendres des charbons employés actuellement en France pour cuire les ciments artificiels.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la filiation des oxydes d'uranium d'après l'étude de leurs spectres X.* Note de MM. **André Boullé**, **Robert Jary** et Mme **Marthe Dominé-Bergès**, présentée par M. Pierre Jolibois.

L'existence dans le domaine de composition UO_2-U_3O_8-UO_3 de solutions solides et de composés intermédiaires rend difficile l'explication complète des faits décrits dans des travaux récents ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), bien que les conclusions soient généralement concordantes, à savoir que :

1° l'oxyde UO_2 fixe de l'oxygène jusqu'à atteindre la composition $UO_{2,34}$ en même temps que deux phénomènes d'apparence contradictoire se produisent simultanément : augmentation de la densité et contraction du réseau de UO_2 qui est cubique à faces centrées ;

2° au delà de $UO_{2,34}$ la fixation d'oxygène provoque l'apparition d'une phase quadratique dont le domaine d'existence ne semble pas dépasser $UO_{2,50}$;

3° la phase orthorhombique comprenant U_3O_8 s'étend de $UO_{2,5}$ à UO_3 ([6]).

La caractéristique de notre travail réside dans la préparation, par chauffages et trempes à l'aide de la thermobalance de Chévenard, d'une gamme de produits de compositions connues et échelonnées au lieu de recourir à des réactions diverses (chauffages de mélanges d'oxydes à des températures variables de 1000 à 2000°, décomposition de UO_2Cl_2, action de CO_3HK sur U_3O_8, etc.).

---

(1) Gronvold et Haraldsen, *Nature*, **162**, 1948, p. 69.
(2) Rundle et Wilson, *J. Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 99.
(3) Jolibois, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1935.
(4) Boullé, Dominé-Bergès, *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1365 ; **228**, 1949, p. 72.
(5) Lyden, *Einska Kemistasamf. Medd.*, **48**, 1939, p. 124.
(6) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **1**, 1948, p. 266.

Les spectres X (emploi du rayonnement monochromatique K_α du cuivre) ont été réalisés pour tous les produits préparés qui correspondent :

a. à l'oxydation de UO_2 à U_3O_8 à $20° \leq t \leq 330°$;

b. à la désoxydation de UO_3 à U_3O_8 à $500° \leq t \leq 620°$ déjà étudiée [4].

De plus nous avons fait appel pour l'interprétation de l'ensemble des résultats antérieurs et de ceux qui font l'objet de la présente Note, aux notions nouvelles développées par MM. Chaudron et Faivre [7] et relatives aux solutions solides douées de pseudo-symétrie. D'après ces auteurs, lorsque la composition de la solution solide varie d'une manière continue, le réseau cristallin subit une déformation anisotrope (exemple : cube → prisme quadratique) entraînant un abaissement du degré de symétrie; l'écart du réseau réel (quadratique pseudo-cubique par exemple) au réseau idéal (cubique), peut être évalué par la mesure de paramètres convenablement choisis [8]; cet écart se traduit par une déformation des spectres Debye-Scherrer, telle que certaines raies se décomposent en un nombre prévisible de composantes dont les écarts et les intensités relatives sont également prévisibles [9].

Appliquées aux oxydes d'uranium étudiés, ces notions nous permettent d'énoncer les conclusions suivantes :

1° L'introduction d'oxygène dans le réseau cubique à faces centrées caractérisant UO_2 provoque l'apparition d'une phase quadratique pseudo-cubique qui subsiste jusqu'à la composition $UO_{2,5}$. Cette phase est mise en évidence par le dédoublement de certaines raies du réseau UO_2; pour un même doublet l'écart des raies varie avec la composition de la phase.

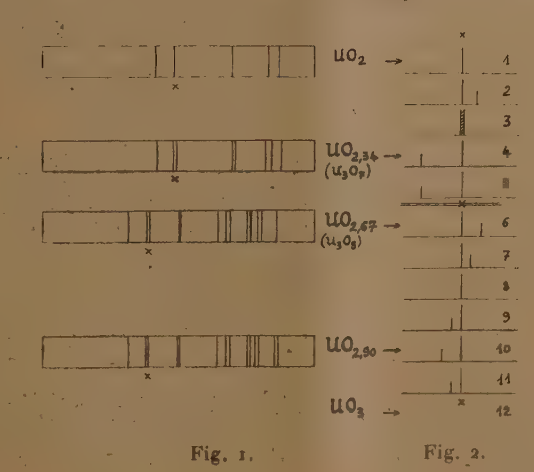


Fig. 1. Fig. 2.

Nous donnons une représentation schématique des principaux spectres étudiés (*fig.* 1) et celle d'un des doublets (*fig.* 2) dont les composantes se

---

(7) CHAUDRON et FAIVRE, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 903.

(8) FAIVRE, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1254; *Bull. Soc. Fr. Minéral*, 1949 (sous presse).

(9) FAIVRE, KATZ et SIRAMY, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 282.

distinguent nettement en position et en intensité (représentée approximativement par la hauteur du trait).

Le dédoublement des raies est visible dès le début de l'oxydation de UO_2; il s'amplifie, passe par un maximum, puis s'atténue jusqu'à la composition $UO_{2,30}$ pour laquelle on a un spectre à raies floues (*fig.* 2; 1, 2, 3). On observe alors un brusque et nouveau dédoublement, mais avec un écart des raies en sens inverse du précédent. Le spectre caractérise en particulier le composé intermédiaire $U_3O_7(UO_{2,33})$ isolé par M. Jolibois; ce composé peut à son tour fixer de l'oxygène sans déformation du réseau jusqu'à la teneur $UO_{2,50}$ pour laquelle on assiste à une brusque transformation (confirmée par l'analyse thermique) du réseau quadratique en réseau orthorhombique caractéristique du domaine avoisinant $U_3O_8(UO_{2,66})$ (*fig.* 2; 4, 5, 6).

2° Dans le domaine de composition $UO_{2,50}$ à UO_3 on n'observe en effet qu'une phase orthorhombique qui présente, par rapport à une structure hexagonale, un écart faible variant d'une manière continue (définition d'une pseudosymétrie). Cet écart s'annule en changeant de sens (composition voisine de $UO_{2,75}$), passe par un maximum [composition voisine de $UO_{2,9}$ (10)], puis décroît, en même temps que l'intensité des raies diminue; on sait en effet que les interférences deviennent de moins en moins visibles au fur et à mesure que la composition se rapproche de UO_3 qui, dans ces conditions, est un produit amorphe (*fig.* 2; 6 à 12).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude et synthèse de quelques amino-2 cyclanols et de quelques amino-2 halogéno-1 cyclanes.* Note (*) de MM. **Max Mousseron** et **Robert Jacquier**, présentée par M. Marcel Delépine.

1° *Amino-2 cyclanols.* — *Amino-2 cyclohexanol* trans. — L'ester éthylique $É_{15}$ 110° de l'acide cyclohexanol-2 carboxylique *trans* F 111° (1) donne l'hydrazide *trans* F 208° (C_2H_5OH). L'isocyano-2 cyclohexanol provenant de sa diazotation conduit au méthylalcyclopentane (sem. carb. F 125°) lorsqu'on cherche à l'isoler de sa solution éthérée. Cette dernière, traitée par l'alcool, donne l'uréthane F 105°, qui s'hydrolyse par ClH en amino-2 cyclohexanol *trans* F 68° (2).

Amino-2 cyclohexanol cis. — La réduction catalytique du salicylate de méthyle (3) conduit à un mélange d'esters hexahydrosalicyliques $É_{35}$ 127-131°

(10) $UO_{2,9}$ = solution solide mise en évidence lors de la décomposition de UO_3 et stable de 520° à 610° (4).

(*) Séance du 11 juillet 1949.

(1) Mousseron, Jullien et Winternitz, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 15, 1948, p. 878.

(2) Mousseron et Granger, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 14, 1947, p. 850.

(3) Marshall, Kuck et Elderfield, *J. Org. Chem.*, 7, 1942, p. 444.

où prédomine l'isomère *cis* (hydrazide F 119-120°). L'ester isocyanique obtenu par diazotation de l'hydrazide donne immédiatement l'urée symétrique F 55° (C_6H_6) hydrolysée par ClH en amino-2 cyclohexanol *cis* F 107-108°, chlorhydrate F 185°, dérivé N-acétylé F 147°, donnant un complexe cuivrique (²). Mc Casland, Clark et Carter (⁴), qui l'ont récemment obtenu par réduction catalytique de l'*o*-acétaminophénol, indiquent pour la base F 72°; les deux autres dérivés sont identiques.

Sa désamination nitreuse donne du méthylalcyclopentane à côté de très faibles quantités de diol (⁵).

Amino-2 cyclopentanol cis. — La réduction catalytique de la carbéthoxy-2 cyclopentanone donne le carbéthoxy-2 cyclopentanol *cis* (⁶) É$_7$ 100° à côté d'un produit É$_7$ 175-185° dérivant vraisemblablement d'une autoalcoolyse du produit précédent. L'ester isocyanique provenant de la diazotation de l'hydrazide *cis* F 153-154° (CH_3OH) donne l'urée symétrique F 90° (C_6H_6) hydrolysable en tube scellé par ClH en amino-2 cyclopentanol *cis* É$_{15}$ 188-189°, donnant un complexe cuivrique (²). Dosage : 0^g,054 de chlorhydrate F 118-119°, en solution légèrement alcaline; sulfate de cuivre à 1 % ajouté jusqu'à début de précipitation : 4$^{cm^3}$,8 correspondant à 0^g,053.

Sa désamination nitreuse donne de la cyclopentanone (sem. carb. F 215°) à côté du cyclopentanediol-1.2 *cis* (combinaison acétonique) (⁵).

2° *Amino-2 halogéno-1 cyclanes.* — *Amino-2 chloro-1 cyclohexane* cis. — Déjà obtenu par action de PCl_5 sur le chlorhydrate de l'amino-2 cyclohexanol *trans* (⁷), il est également isolé en partant de l'isomère *cis*. Contrairement aux résultats des chimistes américains (⁴), il est très facilement déshalogéné par l'oxyde ou le nitrate d'argent en cyclohexanone et en amino-2 cyclohexanol *trans* (⁸).

Amino-2 iodo-1 cyclohexane trans. — Il est préparé par action de l'iode et du cyanate d'argent sur le cyclohexène, suivie d'une hydrolyse chlorhydrique de l'ester isocyanique intermédiairement formé (⁹). Contrairement aux indications de Birckenbach (⁹), sa déshalogénation argentique donne le méthylalcyclopentane à côté de l'amino-2 cyclohexanol *trans*. Sa désamination nitreuse conduit à l'iodo-2 cyclohexanol *trans* F 40° (¹⁰).

(⁴) *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 637.

(⁵) Comparer avec l'isomère *trans*, Godchot et Mousseron, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 837.

(⁶) Boeseken, Slooff, Hoeffelman et Hirsch, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 52, 1933, p. 881.

(⁷) Osterberg et Kendall, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 2616.

(⁸) Godchot et Mousseron, *Bull. Soc. Chim.*, 4ᵉ série, 51, 1932, p. 1282; Mousseron et Winternitz, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 701.

(⁹) Birckenbach et Linhard, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 64, 1931, p. 961.

(¹⁰) Winstein, Grunwald, Buckles et Hanson, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 816.

Alcoyl-2 amino-2 iodo-1 cyclohexanes trans. — Les composés (I, $R = CH_3$), $É_1$ 94° et (I, $R = C_2H_5$), $É_1$ 105°, chlorhydrate F 175-180° (déc.) ont été obtenus d'une façon identique en partant respectivement du méthyl-1 et de l'éthyl-1 cyclohexène. Leur déshalogénation argentique conduit d'une part aux alcoyl-1 amino-2 cyclohexanols *trans* (II, $R = CH_3$) F 98-99° (éther) et (II, $R = C_2H_5$), $É_{18}$ 125°, chlorhydrate F 135-136° ([4]), probablement avec passage intermédiaire par une forme épamine, et d'autre part aux cétones cyclopentaniques (III, $R = CH_3$) sem. carb. F 145-146° et (III, $R = C_2H_5$) sem. carb. F 132-133°.

I R → NH₂ R +
H NH₂ H OH CO—R
(I) (II) (III)

Méthyl-1 iodo-3 amino-4 (ou iodo-4 amino-3) cyclohexane. Obtenu à partir du méthyl-1 cyclohexène-3 : $É_1$ 95-97°. Déshalogéné par NO_3Ag en méthyl-1 méthylal-3 cyclopentane (semi-carbazone F 131°) ([11]) et en méthyl-1 amino-4 cyclohexanol-3 (tartrate acide *d*, F 129-130°) ([2]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux homologues de la Papavérine.* Note de M. **Georges Tsatsas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Récemment, nous avons préparé ([1]) un isomère de la Papavérine, la 1-(2'3'-diméthoxybenzyl) 5.6-diméthoxy-isoquinoléine, possédant des propriétés spasmolytiques identiques à celles de la Papavérine, mais moins toxique. Dans la présente Note, nous exposerons brièvement la synthèse des composés suivants : 1-(2'3'-diméthoxybenzyl) 6.7-diméthoxy-isoquinoléine (I) 1-(2'.3' diméthonybenzyl) 5.6 diéthoxy-isoquinoléine (II) et 1-(3'4'-diméthoxybenzyl) 5.6-diéthoxy-isoquinoléine (III). Les corps que nous allons décrire dérivent par diverses substitutions des deux schémas numérotés ci-dessous :

5 4 6 3 7 8 1 2 N CH₂—1' 2' 3' 4' 6' 5'

I. benzyl-isoquinoléine.

CH₂ CH₂ NH CO—CH₂—1' 2 1 3 6 4 5 2' 3' 4' 6' 5'

Phényléthyl-phénacétamide.

([11]) Mousseron et Granger, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 14, 1947, p. 462.

([1]) G. Tsatsas, *Ann. Pharmac. Fr.*, 1949 (sous presse).

Nous avons préparé la 1-(2'.3'-diméthoxybenzyl) 6.7-diméthoxyisoquinoléine (F 105°) (I) par déshydrogénation au moyen de palladium de la 1-(2'.3'-diméthoxybenzyl) 6.7-diméthoxy 3.4-dihydroisoquinoléine, préparée dans un autre but par Späth ([2]) et dont nous avons effectué la synthèse en cyclisant par l'oxychlorure de phosphore l'homo-*o*-vératroyl-homovératrylamine. Nous sommes arrivé au même résultat en cyclisant le β-(2.3-diméthoxyphényl)-β-méthoxyéthyl-2.3-diméthoxyphénacétamide.

Pour préparer les bases (II) et (III) nous nous sommes servi de la β-(2.3-diéthoxyphényl) éthylamine ou de la β-(2.3-diéthoxyphényl)-β-hydroxyéthylamine, ainsi que des acides homovératrylique et homo-*o*-vératrylique. La matière première qui a servi pour la préparation des amines est le 2-hydroxy 3-éthoxybenzaldéhyde qui, par éthylation, se transforme en 2.3-diéthoxybenzaldéhyde. Ce dernier se combine au nitrométhane en présence de benzylamine pour donner avec un excellent rendement le 2.3-diéthoxy ω-nitrostyrolène (F 76°) (IV). Par contre, la combinaison du 2.3-diéthoxybenzaldéhyde avec le nitrométhane en présence de potasse, suivie d'une précipitation dans l'acide acétique aqueux à 50 % a fourni le β-(2.3-diéthoxyphényl) β-hydroxy-*a*-nitroéthane (F 98°) (V). Rdt 92,8 %. Le corps (IV) a été réduit en β-(2.3-diéthoxyphényl) éthylamine (E_{13} 152-153°) (VI) par le zinc amalgamé dans l'acide chlorhydrique (Rdt 66,5 %), tandis que le nitro-alcool (V) a été transformé en β-(2.3-diéthoxyphényl) β-hydroxy-éthylamine (VII) au moyen de limaille de fer dans l'acide sulfurique (chlorhydrate F 192°, Rdt 85,2 %).

Par chauffage à 180° en présence de décaline de l'amine (VI) avec l'acide 2.3-diméthoxyphénylacétique, nous avons obtenu le 2.3-diéthoxyphényléthyl 2'.3'-diméthoxyphénacétamide (VIII) (F 85°), Rdt 78 %. Par la même méthode, nous avons obtenu le 2.3-diéthoxyphényléthyl 3'.4'-diméthoxyphénacétamide (IX) à partir de la même amine (VI) et de l'acide 3.4-diméthoxyphénylacétique (F 91°), Rdt 91,3 %.

Le 2.3-diéthoxyphényl-hydroxéthyl 2'.3'-diméthoxyphénacétamide (X) a été obtenu par la méthode de Schotten-Baumann à partir de l'amine (VI) et du chlorure de 2.3-diméthoxyphénylacétyle (produit huileux, Rdt 75 %). De même, le 2.3-diéthoxyphényl-hydroxéthyl 3'.4'-diméthoxyphénacétamide (XI) à partir de l'amine (VI) et du chlorure de 3.4-diméthoxyphénylacétyle (produit huileux, Rdt 87,6 %).

La 1-(2'.3'-diméthoxybenzyl) 5.6-diéthoxy 3.4-dihydroisoquinoléine (XII) a été obtenue par cyclisation de l'amide (VIII) au moyen d'oxychlorure de phosphore en présence de xylène, petits cristaux, F 98°,5, Rdt 94,2 %. Ce corps a été déshydrogéné en 1-(2'.3'-diméthoxybenzyl) 5.6-diéthoxy-isoquinoléine (II) par le palladium par chauffage à l'ébullition dans la tétraline (F 117°), Rdt 90 %. Le même résultat a été obtenu par cyclisation par la même

([2]) SPÄTH et MOSETTIG, *Lieb. Ann.*, 433, 1923, p. 146.

méthode à partir de (X), Rdt 73,2 %. Le mélange des deux corps fond également à 117°. Ils sont donc identiques. Mais, tandis que le corps (XI) se cyclise normalement par l'oxychlorure de phosphore pour donner la base benzylisoquinoléique, la 1-(3'.4'-diméthoxybenzyl) 5.6-diéthoxyisoquinoléine (F 105°) (Rdt 60 %) (III), par contre, la cyclisation du 2.3-diéthoxyphényléthyl 3'.4'-diméthoxyphénacétamide (IX), soit par l'oxychlorure de phosphore à l'ébullition dans le xylène, soit par le pentachlorure de phosphore dans le chloroforme et à froid, ne conduit pas au composé benzylé, mais au dérivé benzoylé, la 1-(3'.4'-diméthoxybenzoyl) 5.6-diéthoxy 3.4-dihydro-isoquinoléine (F 105-106°) (XII), Rdt 87,9 %. Ce dernier corps (XII) est déshydrogéné en 1-(3'.4'-diméthoxybenzoyl) 5.6-diéthoxy-isoquinoléine (XIII), soit par chauffage dans la tétraline en présence de palladium, soit par chauffage à l'ébullition avec une solution saturée de potasse méthylique (F 139°).

Ce même corps benzoylé (XIII) a été aussi obtenu par oxydation, au moyen d'oxyde de sélénium, de la 1-(3'-4'-diméthoxybenzyl) 5.6-diéthoxy-isoquinoléine (III) (corps obtenu F 139°). Le produit benzylé a été ainsi oxydé en produit benzoylé. Le mélange des deux échantillons (F 139°) préparés par des voies différentes, ne présente aucun abaissement du point de fusion.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Diaza-1.3 anthracènes ou benzoquinazolines linéaires*. Note de MM. **André Étienne** et **Maurice Legrand**, transmise par M. Charles Dufraisse.

On sait que le remplacement d'un benzo latéral de l'anthracène par un hétérocycle doué du caractère aromatique, tel que la pyridine, modifie peu les propriétés photochimiques des nouvelles molécules acéniques résultantes, les azanthracènes α et β ([1]). Nous avons voulu voir ce qu'il adviendrait de ces propriétés en remplaçant, cette fois, un benzo latéral de l'anthracène par un noyau pyrimidique. Cela nous conduit aux benzologues linéaires de la quinazoline, les diaza-1.3 anthracènes ou benzo-6.7 quinazolines, corps dont l'étude n'avait jamais été entreprise. Le but de cette Note est d'indiquer, entre autres, par quelle voie nous avons pu obtenir la benzoquinazoline linéaire, l'étude des propriétés photochimiques devant paraître ultérieurement.

Le chauffage à 120-130° de l'acide amino-2 naphtoïque-3 avec la formamide donne, suivant la technique de Niemetowsky ([2]) (utilisée pour préparer le benzologue inférieur, la quinazoline, à partir de l'acide anthranilique), l'hydroxy-4 benzo-6.7 quinazoline (I), $C_{12}H_8N_2O$, cristaux incolores, F_{inst} 278°, solubles dans les alcalis. Ce corps paraît susceptible de réagir

([1]) A. Etienne, *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 694; **218**, 1944, p. 841; A. Etienne et J. Robert, *Ibid.*, **223**, 1946, 331.

([2]) St. Niemetowsky, *J. prak. Chem.*, 2ᵉ série, **51**, 1895, p. 566.

suivant la forme oxhydryle (I*a*), ou suivant la forme cétonique tautomère (I*b*) comme le montrent les réactions décrites ci-dessous.

L'hydrure de lithium et d'aluminium n'attaque, à froid, que la double liaison en 1.2 pour donner la dihydro-1.2 hydroxy-4 benzo-6.7 quinazoline (III), $C_{12}H_{10}ON_2$, cristaux jaune vert, F_{inst} 269-272°.

(*a*) (*b*)

(I) $R_1 = H$,
(II) $R_1 = CH_3$

(III)

(IV) $X = H$,
(V) $X = Cl$,
(VI) $X = OCH_3$.

(VII) (VIII) (IX)

La méthylation par le sulfate ou l'iodure de méthyle, à froid en milieu alcalin, aboutit à un mélange de deux corps, de même composition centésimale, $C_{13}H_{10}ON_2$. L'un des isomères présente le phénomène de dimorphisme; ainsi par cristallisation, on obtient des aiguilles cotonneuses incolores (sans solvatation), dont il est difficile de prendre le point de fusion exact, qui se transforment vers 170° en gros prismes incolores, F_{inst} 189°; par cristallisation de cette forme on revient à la variété en aiguilles. Le deuxième isomère ne présente pas d'anomalie du même genre; cristaux jaune pâle, F_{inst} 255°. Nous supposons que ces deux corps correspondent aux deux dérivés méthylés respectivement sur chacun des deux atomes d'azote, les méthyl-1 et méthyl-3 benzo-6.7 quinazolines (VII et VIII) [3]. Ces structures sont données sous toutes réserves; elles seront confirmées ou infirmées par une étude à part.

Le remplacement de l'oxhydryle de l'hydroxy-4 benzo-6.7 quinazoline (I) par un atome de chlore a lieu, le plus facilement, par $POCl_3$ au reflux du chlorobenzène; on obtient ainsi la chloro-4 benzo-6.7 quinazoline (V), $C_{12}H_7N_2Cl$, cristaux jaunes, F_{inst} 179°. Ce corps redonne facilement le produit

---

([3]) Des formules mésomères ioniques à structure anthracénique, que nous n'avons pas transcrites, sont encore à envisager.

initial par hydrolyse à froid, rapidement en milieu acide et très lentement en milieu alcalin. Traité par le méthylate de sodium à froid ou par le méthanol absolu au reflux en présence de CO_3Na_2, il donne la méthoxy-4 benzo-6.7 quinazoline (VI), $C_{13}H_{10}ON_2$, isomère des dérivés méthylés décrits ci-dessus, cristaux jaunes, F_{inst} 120°.

Si la chloruration du corps initial (I) a lieu avec un excès de PCl_5 dans le chlorobenzène, on obtient un dérivé dichloré dont l'un des atomes de chlore a remplacé l'oxhydryle du produit initial, mais dont l'autre se trouve dans une position encore inconnue. Ce corps, la dichloro-4.x benzo-6.7 quinazoline, $C_{12}H_6N_2Cl_2$, cristaux jaune d'or, F_{inst} 192°, subit très facilement une hydrolyse partielle, surtout en présence de traces d'acide, avec attaque vraisemblable du chlore dans la position 4, le plus réactif; on obtient ainsi l'hydroxy-4 chloro-x benzo-6.7 quinazoline, $C_{12}H_7ON_2Cl$, cristaux jaune pâle à fluorescence verdâtre, F_{inst} 329°.

La déchloration de la chloro-4 benzo-6.7 quinazoline (V) se fait par hydrogénation en présence de palladium sur carbonate de calcium; on obtient d'abord la dihydrobenzoquinazoline, $C_{12}H_{10}N_2$ (IX), cristaux incolores, F_{inst} 196°. L'emploi du nickel Raney ne donne pas de bons résultats même en utilisant une grande quantité de catalyseur dans le dioxane en présence d'acétate de potassium pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé. Le dihydrure (IX), oxydé à froid, par une solution alcaline de ferricyanure de potassium ou par la litharge à sec à 120°, donne la benzo-6.7 quinazoline (IV), $C_{12}H_8N_2$, cristaux jaunes, F_{inst} 160°.

L'étude des propriétés photochimiques de ces corps est en cours.

Signalons, pour mémoire, que la condensation de l'acide amino-2 naphtoïque-3 avec l'acétamide donne, à 175°, la méthyl-2 hydroxy-4 benzo-6.7 quinazoline (II), cristaux incolores, F_{inst} 320°. Par contre, dans les mêmes conditions la benzamide ne paraît pas réagir.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Éthers chlorométhyliques des butyne-butène et butane-diols-1.4*. Note de MM. **Gilles Lefebvre**, **Georges Dupont** et **Raymond Dulou**, transmise par M. Charles Dufraisse.

On sait depuis les travaux de Henry [1] que l'acide chlorhydrique agissant sur un mélange d'alcool et de formaldéhyde conduit à un éther chlorométhylique suivant la réaction

$$ROH + CH_2O + HCl = ROCH_2Cl + H_2O.$$

Récemment, Lichtenberger et Martin [2] ont étudié systématiquement

---

(1) Henry, *Ber. d. Chem. Ges.*, **26**, 1893, Réf. 933.

(2) Lichtenberger et Martin, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 468-476.

l'extension de cette réaction à quelques polyols. Ils ont montré que le nombre des hydroxyles n'est pas un obstacle à la formation d'éthers chlorométhyliques, mais que la nature du polyol et la position des hydroxyles influent sur le rendement en permettant des réactions secondaires et particulièrement la formation de formals cycliques.

La littérature ne mentionnant pas d'éthers chlorométhyliques de glycols non saturés, nous avons appliqué cette réaction au butyne-2 diol-1.4, dans l'espoir de trouver grâce à la mobilité prévisible de son atome d'halogène, par suite de la présence de la triple liaison, le point de départ de synthèses intéressantes. Puis nous avons soumis à la même réaction les produits d'hydrogénation du butyne-diol-1.4.

Contrairement à cet espoir cependant, les éthers chlorométhyliques obtenus à partir des butyne, butène et butane-diols-1.4, n'ont pas présenté de différences notables dans leurs propriétés.

Les rendements obtenus dans les mêmes conditions, avec du formol à 30 %, sont de 62 % dans le cas des butyne et butène-diols, et de 67 % dans celui du butane-diol-1.4.

Les trois éthers obtenus sont très sensibles à l'humidité, ils fument à l'air et brunissent rapidement. Cependant, la sensibilité de l'éthylénique semble plus forte que celle de l'acétylénique et du saturé.

Dans ce premier travail, nous signalerons l'action des trois éthers chlorométhyliques ci-dessus sur l'éthylate de sodium; réaction qui conduit aux diacétals mixtes correspondants. Par exemple, avec le butyne-diol-1.4, on obtient

$$C_2H_5OCH_2OCH_2-C\equiv C-CH_2OCH_2OC_2H_5.$$

Le rendement est de 50 % environ dans les trois cas sans différences notables dans le comportement de la réaction.

1. *Préparation des éthers chlorométhyliques.* — Une molécule de glycol et 250g de formol à 30 % (ou 60g de trioxyméthylène) sont traités par un courant d'acide chlorhydrique sec. La masse est refroidie par un bain glacé. Lorsque le mélange est saturé d'acide chlorhydrique, on récolte une couche inférieure liquide que l'on sèche sur chlorure de calcium et distille sous vide. On recueille dans les trois cas des liquides incolores, fumant à l'air, et s'hydrolysant rapidement en présence d'eau. Les constantes physiques et les analyses obtenues sont

Ether dichlorométhylique du butyne 2 diol 1-4 : É sous 12mm 122-124°, d_{20} 1,266, n_D^{20} 1,491.

(%).	C.	H.	Cl.
Analyse	39,67	4,99	38,68
Calculé	39,34	4,37	38,79

Éther dichlorométhylique du butène 2 diol 1-4 : É sous 16^{mm} 123-125°, d_{20} 1,225, n_D^{20} 1,482.

(%).	C.	H.	Cl.
Analyse	39,39	6,03	33,65
Calculé	38,91	5,40	38,37

Éther dichlorométhylique du butane-diol 1-4 : $É_{15}$ 117-120°, d_{20} 1,192, n_D^{20} 1,465.

(%).	C.	H.	Cl.
Analyse	38,79	6,63	37,96
Calculé	38,50	6,41	37,95

2. *Action sur l'éthylate de sodium.* — 27^g d'éther chlorométhylique dissous dans 50^{cm^3} d'éther anhydre sont ajoutés au produit de réaction de $7^g,4$ de sodium sur 100^{cm^3} d'alcool absolu. On termine en chauffant une heure au bain-marie. La solution alcoolique est filtrée, concentrée et reprise à l'éther, enfin lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et distillée. Rendement : 15^g de diacétal (50 %).

—$C_2H_5OCH_2OCH_2—C{\equiv}C—CH_2OCH_2OC_2H_5$ liquide incolore. $É_{16}$ 131-134°, d_{20} 0,997, n_D^{20} 1,439.

(%).	C.	H.
Analyse	59,10	9,30
Calculé	59,40	8,91

—$C_2H_5OCH_2OCH_2—CH{=}CH—CH_2OCH_2OC_2H_5$, liquide incolore. $É_{16}$ 118-119, d_{20} 0,956, n_D^{20} 1,427

(%).	C.	H.
Analyse	58,64	10,20
Calculé	58,82	9,80

—$C_2H_5OCH_2OCH_2—CH_2—CH_2—CH_2OCH_2OC_2H_5$, liquide incolore. $É_{16}$ 116-118°, d_{20} 0,946, n_D^{20} 1,418

(%).	C.	H.
Analyse	57,88	10,70
Calculé	58,25	10,67

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le formyl-2 diphényl-9.10 anthracène.* Note de M. **Roger-Gilbert Douris**, transmise par M. Charles Dufraisse.

En vue d'études concernant le phénomène de photooxydation, nous avons entrepris la préparation d'un aldéhyde anthracénique.

Parmi les nombreuses méthodes d'obtention des aldéhydes, nous avons choisi celle de Bouveault qui nécessite la synthèse d'un certain nombre d'intermédiaires éventuellement photooxydables.

On condense le mésodiphényl anthracène avec le chlorure d'éthoxalyle par agitation à froid pendant deux heures en présence de chlorure d'aluminium anhydre et de monochlorobenzène. Le diphényl anthracène glyoxylate d'éthyle obtenu (I) est un composé de couleur jaune, recristallisable dans l'acétate d'éthyle ($C_{30}H_{22}O_3$, F_{inst} 135°).

Par saponification de cet ester, on obtient le sel de sodium correspondant, $C_{28}H_{17}O_3Na$, qu'un traitement acide en présence d'éther transforme en acide diphényl anthracène glyoxylique $C_{28}H_{18}O_3$. Le sel de sodium est un produit jaune d'or, cristallisable dans l'alcool, hygroscopique. L'acide recristallisé dans l'éther se présente en paillettes jaunes retenant du solvant. Par désolvatation à 110° sous vide, sa couleur devient rouge orangé (F_{inst} 156°). Cependant, il faut noter que, aussi bien dans le cas du sel de sodium que de l'acide, les analyses ne sont pas parfaitement satisfaisantes, les écarts étant peut-être dus à des phénomènes d'hydratation que nous cherchons à mettre en évidence.

L'acide diphénylanthracène glyoxylique chauffé à 150-160° en présence d'aniline perd de l'eau et du gaz carbonique en se transformant en anilide du formyldiphénylanthracène, aiguilles jaune clair recristallisant dans le benzène (II) ($C_{33}H_{23}N$ — F_{inst} 214°)

C_6H_5 / C_6H_5

(I) —$COCO_2C_2H_5$;
(II) —$CH=N—C_6H_5$;
(III) —CHO;
(IV) —CO_2H;
(V) —$C\equiv N$.

Le traitement de cet anilide au bain-marie par l'acide sulfurique à 25 % donne le formyldiphénylanthracène (III) qu'on obtient ainsi avec un rendement global de 35 % par rapport au diphénylanthracène employé.

Le formyldiphénylanthracène est un corps cristallisé en tables jaunes, peu soluble dans l'alcool, présentant une fluorescence bleue assez intense en solution sulfocarbonique, recristallisable dans le benzène ($C_{27}H_{18}O$ — F_{inst} 228°).

La position du groupement aldéhydique a été fixée par oxydation acétochromique, soit de l'acide diphénylanthracène glyoxylique, soit du formyl diphénylanthracène lui-même. Dans les deux cas, on obtient après réduction du diquinol intermédiairement formé, l'acide diphényl-9.10 anthracène carboxylique-2 (IV) qu'on identifie par son ester méthylique. Ces corps ont été préparés par L. Velluz [1] à l'aide d'une autre méthode et nous avons comparé les échantillons.

Nous avons également préparé par action de la phénylhydrazine en milieu acétique, la phénylhydrazone de l'ester éthylique de l'acide diphényl-9.10 anthracène glyoxylique-2 ($C_{36}H_{28}O_2N_2$ — F_{inst} 232°) et la phénylhydrazone du formyl-2 diphényl-9.10 anthracène ($C_{33}H_{24}N_2$ — F_{inst} 287°).

Enfin, par action du chlorhydrate d'hydroxylamine en milieu pyridiné nous avons obtenu l'oxime du formyl-2 diphenyl-9.10 anthracène qui retient

---

(1) M. et Mme L. Velluz, *Bull. Soc. Chim. France*, 5e série, 5, 1938, p. 192.

fortement le benzène servant à sa recristallisation ($C_{27}H_{19}ON$ — F_{inst} après désolvatation 199°).

Cette oxime traitée à l'ébullition par l'anhydride acétique, se déshydrate en donnant le nitrile correspondant, cyano-2 diphényl-9.10 anthracène (V), composé de couleur crème, recristallisable dans l'acide acétique ($C_{27}H_{17}N$ F_{inst} 204°).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides aldonhydroxamiques.* Note de M. **Ferdinand Mathis**, présentée par M. Richard Fosse.

L'hydroxylamine agit sur les esters des acides carboxyliques pour donner des acides hydroxamiques :

$$R-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-R'\end{matrix} + NH_2OH \rightarrow R-CO_2NH_2 + R'OH$$

La structure du groupe CO_2NH_2 a fait l'objet de nombreux travaux, et il semble bien qu'il faille recourir, pour interpréter certains faits d'isomérie, tantôt au schéma N-hydroxyamide (I), tantôt au schéma C-hydroxyoxime (II)

$$-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow N\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow H\end{matrix}\end{matrix} \quad (I). \qquad -C\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow N-OH\end{matrix} \quad (II).$$

Peut-être serait il fructueux d'aborder le problème en étudiant des acides hydroxamiques actifs sur la lumière polarisée. Certains de ceux-ci ont été préparés, par exemple l'acide *d*-benzylméthylacétohydroxamique de Jones et Wallis (¹).

Le présent travail concerne les acides hydroxamiques correspondant aux acides aldoniques. Ces corps ne semblent pas avoir été décrits; d'une manière générale, on ne connaît qu'un nombre relativement restreint d'acides hydroxamiques à fonction alcool.

Préparation. — On dissout dans le méthanol la lactone aldonique (ou l'ester méthylique ou éthylique) et l'on ajoute un léger excès d'une solution d'hydroxylamine dans le méthanol. La réaction commence aussitôt, et le milieu donne avec le chlorure ferrique la coloration rouge caractéristique des acides hydroxamiques. Si l'on opère à froid, l'acide hydroxamique précipite alors très rapidement. Il est préférable de tiédir le mélange au bain-marie, puis de l'abandonner au refroidissement. L'acide hydroxamique se dépose alors plus lentement, formant des cristaux souvent très beaux.

Nous avons préparé et identifié les composés suivants :

(¹) Jones et Wallis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 169.

Dérivés de la forme $CH_2OH-(CHOH)_4-CO_2NH_2$.

	F.
Acide *d*-gluconhydroxamique	138-140°
» *d*-galactonhydroxamique	149-152
» *d*-mannonhydroxamique	148-149

Dérivé de la forme $CH_3-(CHOH)_4-CO_2NH_2$.

Acide *l*-rhamnonhydroxamique	129

Dérivés de la forme $CH_2OH-(CHOH)_3-CO_2NH_2$.

Acide *l*-arabonhydroxamique	150
» *l*-ribonhydroxamique	133-136

Nous n'avons pu obtenir jusqu'ici l'acide *d*-xylonhydroxamique cristallisé.

Propriétés. — Les acides aldonhydroxamiques se présentent en cristaux incolores, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'éthanol et le méthanol (sauf l'acide rhamnonhydroxamique, assez soluble dans les deux alcools). Ils peuvent être purifiés par recristallisation dans l'alcool dilué. Ils fondent à une température mal définie, avec décomposition et dégagement de gaz.

Ils donnent avec le chlorure ferrique une coloration brun rouge très intense.

Nous avons examiné l'action de l'acide *d*-gluconhydroxamique et de l'acide *l*-arabonhydroxamique sur les bases. Neutres aux indicateurs colorés, ils ne peuvent être titrés à froid par la soude en présence de phtaléine; à chaud cependant, 1^{mol} d'acide consomme 1^{mol} de soude. L'hydroxyde de plomb se dissout dans la solution aqueuse de chacun de ces deux acides, mais on ne peut obtenir par évaporation de produit cristallisé. Dissous dans l'eau avec la quantité correspondante de soude, l'acide gluconhydroxamique et l'acide arabonhydroxamique donnent avec la solution d'acétate de cuivre un précipité vert foncé, extrêmement peu soluble dans l'eau. Il se forme un produit analogue par action des acides sur l'hydroxyde de cuivre fraîchement précipité. Nous n'avons pu obtenir de sel de cuivre de composition constante. Apparemment, il s'agit du composé $R-CO_2NCu$ souillé d'hydroxyde.

Action sur la lumière polarisée. — L'acide gluconhydroxamique possède un pouvoir rotatoire initial $[\alpha]^{23}_{Hg\,5769-90}+23°$ ($C=0,0265$ dans l'eau) qui s'abaisse à $+12°$ au bout d'un mois. Le pouvoir rotatoire de l'acide *l*-arabonhydroxamique, initialement $[\alpha]^{23}_{Hg\,5769-90}+46°5$ ($C=0,063$ dans l'eau) passe en trois mois à $-6°9$.

On ne peut manquer de rapprocher ce phénomène de mutarotation de celui qu'a observé A. J. A. Guillaumin [1] dans le cas de l'acide tartramhydroxamique.

Nous nous proposons d'approfondir l'étude des dérivés ci-dessus, et de l'étendre à d'autres acides hydroxamiques hydroxylés.

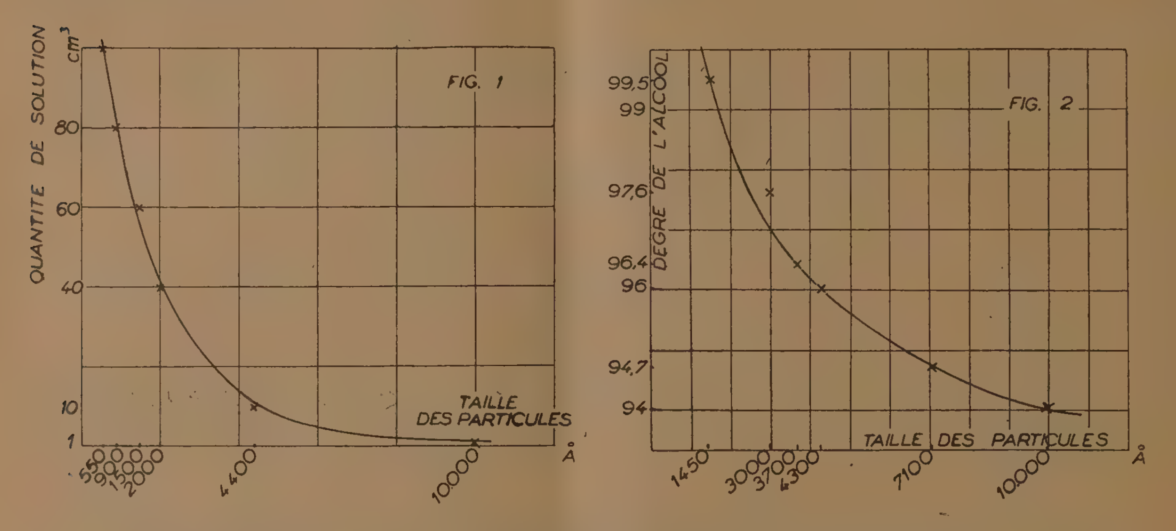
---

(1) *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1986.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Précipitation du paratungstate d'ammonium en milieu eau-alcool.* Note (*) de Mlle **Agnès Mathieu-Sicaud**, présentée par M. Charles Mauguin.

Poursuivant la réalisation et l'examen au microscope électronique des suspensions microcristallines monodispersées, nous avons étudié la précipitation du paratungstate d'ammonium. D'après Li et Chuang ([1]), le paratungstate d'ammonium présente deux formes quadratiques correspondant aux formules $5(NH_4)^2O$, $12\ WO_3$, $5H_2O$ (plaquettes) et $5(NH_4)^2O$, $12\ WO_3$, $11H_2O$ (bâtonnets).

Ce corps a été choisi à cause de sa faible solubilité dans l'eau (10 g/l); la précipitation par différents alcools (éthylique et méthylique) donne des particules très fines.



La solution saturée de paratungstate est versée aussi rapidement que possible dans 200^cm³ d'alcool maintenu à 0°, en agitant fortement le mélange.

I. Alcool éthylique. — La quantité d'alcool restant fixée à 200^cm³, on a fait varier :

1° La quantité de solution, donc la quantité de germes introduits dans l'alcool;

2° Le degré de l'alcool, c'est-à-dire l'efficacité du précipitant.

1. *Quantité de solution.* — La taille moyenne des particules a été établie pour chaque expérience à partir des courbes statistiques de dimensions de particules ([2]) correspondant à 300 particules environ. Pour un alcool à 96°

(*) Séance du 20 juin 1949.

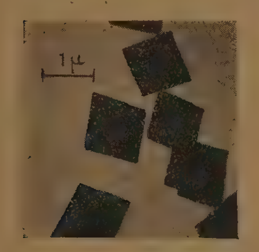
([1]) Li et Chuang, *Tungsten History*; Smith et Exner, *Chem. News*, 90, 1904, p. 37, 49 et 66.

([2]) J. H. L. Watson, *Anal. chem.*, 20, 6 juin 1948, p. 576-584.

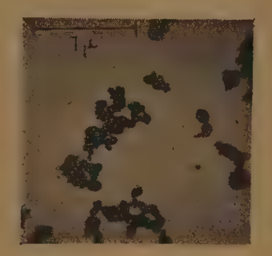
la figure 1 représente la variation de taille des particules en fonction de la quantité de solution introduite lorsque cette dernière passe de 1^{cm^3} (cliché 1) à 100^{cm^3} (cliché 2). Pour les quantités de solution supérieures à 10^{cm^3}, les cristaux présentent des facettes de plus en plus nombreuses.

Nous avons ainsi constaté que pour obtenir des cristaux de taille minimum bien formés, il fallait fixer la quantité de sodium à introduire à 10^{cm^3} pour 200^{cm^3} d'alcool.

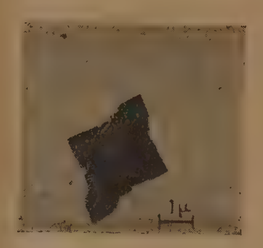
Ces proportions ont été maintenues fixes pour l'étude de l'influence du degré de l'alcool.



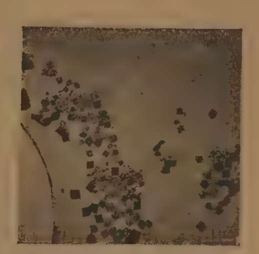
Cliché 1. × 10000.



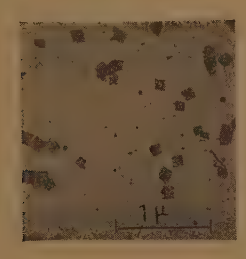
Cliché 2. × 20000.



Cliché 3. × 7100.



Cliché 4. × 7100.



Cliché 5. × 20000.



Cliché 6. × 7100.



Cliché 7. × 7100.

2. *Influence du degré de l'alcool.* (Mesure au réfractomètre d'Abbe.) — Le cliché 2 représente la variation de la taille moyenne [2] des particules en fonction du degré de l'alcool, ce dernier passant de 90° (cliché 3, groupes de cristaux accolés) à 99°,5 (cliché 4, cristaux isolés).

Après une heure de centrifugation à 3500 t/min, la suspension ne contient plus que des particules de 1000 Å ± 10 % dont l'épaisseur mesurée par ombrage [3] est de 300 Å (cliché 5).

II. Alcool méthylique. — 1° La quantité optima de solution saturée de tungstate est encore de 10^{cm^3} pour 200^{cm^3} d'alcool.

2° Selon le degré de l'alcool la forme des cristaux précipités est variable. Pour un alcool presque absolu, le cliché 6 montre un mélange de plaquettes et de bâtonnets.

---

[3] R. C. Williams et R. C. Backus, *The selection Micrographic structure of shadow cast films and surfaces* (*J. Appl. Phys.*, **20**, 1949, p. 98-106.

Le cliché 7 correspond à un alcool à 90°, la suspension ne contient plus que des bâtonnets.

Après centrifugation les particules restant en suspension mesurent 6500 Å sur 600 Å environ. L'épaisseur (³) est de 600 Å.

Conclusion. — En combinant les effets dus au pourcentage relatif de solution et de précipitant, au degré de l'alcool et à la centrifugation, on peut obtenir des suspensions monodispersées de cristaux de paratungstate d'ammonium de taille variant de 1000 Å à 1µ selon les suspensions. Selon l'alcool utilisé les microcristaux sont en forme de plaquettes ou de bâtonnets.

GÉOLOGIE. — *Yprésien fossilifère et Lutétien aux environs de Port-Louis (Morbihan).* Note (*) de Mlle **Suzanne Durand**, transmise par M. Alexandre Bigot.

Dans une Note précédente (¹) je signalais la présence dans la presqu'île de Quiberon, sous un revêtement pliocène, de calcaire lutétien fossilifère, en relation avec des sables fins, très glauconieux qui occupent le fond et les bords de la dépression du Parco. En l'absence de fossiles, l'âge de ces sables ne pouvait être fixé avec certitude et je devais conclure à un remplissage au moins lutétien, de cette cuvette marquée très anciennement dans la topographie du substratum.

Les puits ouverts pour l'alimentation en eau potable de la ville de Port-Louis viennent de fournir une coupe qui complète la découverte de blocs épars de calcaires éocènes sur la plage de Gavres (²). Ces puits sont situés à $2^{km},5$ au Nord-Est de Port-Louis, au Nord de la route de Riantec, sur la rive droite du ruisseau de Kerdurand. Forés, l'un jusqu'à $9^{m},90$, l'autre jusqu'à $7^{m},70$, ils révèlent l'existence de deux formations d'âge différent :

1. A leur base, ils atteignent un calcaire dur, très glauconieux, formé par l'agglomération de tests de Nummulites : *Nummulites planulatus* (Lmk.), formes A et B, dominent, associées à des Assilines, quelques Operculines, Orthophragmines et Operculinella. Les autres Foraminifères sont rares, j'ai trouvé quelques Milioles, surtout des Quinqueloculines et quelques Rotalidés. Des échantillons, provenant de sondages préliminaires, contenaient, outre les Nummulites, des espèces des genres : *Guttulina* (d'Orb.), *Globulina* (d'Orb.), *Rotalia* (Lmk.), *Cibicides* (Montfort), *Robulus* (Montf.) et *Asterigerina* (d'Orb.) et quelques Ostracodes. Le résidu insoluble dans l'acide est de 28 %, constitué de glauconie et de grains de quartz qui, en presque totalité,

(*) Séance du 4 juillet 1949.

(¹) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1161-1163.

(²) L. Dangeard, *Bull. Soc. Géol. et Min. de Bretagne*, V, fasc. 2-4, p. 222-232.

traversent le tamis de maille $0^{mm},125$. Les grains de quartz sont très clairs, non usés, ce qui peut tenir à leur faible dimension, mais les quelques grains plus volumineux sont également anguleux; il s'agit donc d'un sédiment n'ayant subi qu'un léger transport, qui renferme des paillettes de mica blanc et de menus débris d'une roche verte riche en chlorite. L'abondance des *Nummulites planulatus* place ce calcaire dans l'Yprésien; les Assilines et les Orthophragmines ont été trouvées dans le Lutétien de Quiberon, mais elles existent aussi dans l'Yprésien du Bordelais. Le calcaire est surmonté par $1^{m},70$ de sable vert très fin, analogue à celui du Parco et dans lequel on retrouve les mêmes Nummulites. La teneur en calcaire de ces sables est inférieure à celle de la roche sous-jacente : le résidu insoluble, quartz et glauconie, représente 74 % du sédiment. La presque totalité des grains sont inférieurs à $0^{mm},125$, ils ont les mêmes caractères morphoscopiques que ceux des calcaires. Les minéraux lourds sont les mêmes dans les calcaires et dans les sables verts : la staurotide domine, la tourmaline est abondante, puis viennent, en quantité décroissante : zircon, chloritoïde, disthène, andalousite, topaze, clinozoïsite, épidote, grenat, rutile, anatase et brookite.

2. Au-dessus des sables verts, on trouve $3^{m},20$ de calcaire jaunâtre. La calcite se présente sous la forme de minuscules rhomboèdres (les plus petits sont de l'ordre de 1/16 de millimètre). Toutes les coquilles ont disparu, mais la roche est criblée de moules de Mollusques et surtout de très nombreuses Nummulites qu'on peut rapporter, d'après la taille et par comparaison au calcaire de Quiberon de même faciès, à *Nummulites Brongniarti* (d'Arch. et Haime). Les calcaires sont recouverts par des sables calcaires, dans lesquels la calcite est également cristallisée en rhomboèdres ayant tendance à s'agglomérer. J'ai trouvé dans ces sables, quelques Milioles et de très petits fragments de piquants d'Oursins. Il semble qu'il y ait eu dissolution totale des coquilles et précipitation de la calcite sous forme cristalline. Le résidu insoluble dans les calcaires et dans les sables n'est que de 15 %. Les grains de quartz sont beaucoup plus usés que ceux des sables verts, ils sont du type émoussé-luisant. La glauconie est assez abondante, mais ne colore pas l'ensemble de la roche. Les minéraux lourds sont les mêmes que dans les formations précédentes, mais la présence de glaucophane de plus en plus abondante lorsqu'on passe des calcaires aux sables supérieurs et l'absence de débris de roche verte, montre l'apport d'un matériel nouveau, supposant un transport plus important, indiqué par la plus grande usure des grains.

La coupe des puits de Kerdurand montre pour la première fois dans le Massif Armoricain, l'Yprésien fossilifère en place, surmonté par du Lutétien analogue à celui de la Presqu'île de Quiberon, où les sables verts, présumés yprésiens, n'avaient pas fourni de *N. planulatus*. Il existe donc, sur le continent, au Nord du Polygone de Gavres, une formation éocène allant de l'Yprésien au Lutétien, masquée par des dépôts plus récents, en partie pliocènes,

qui est à rattacher à la formation sous-marine que M. Dangeard situe entre zéro et 20m, d'où proviendraient les blocs recueillis sur la plage [2], et aux calcaires et sables éocènes des environs de Lorient [3].

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Particularités d'une fasciation provoquée.* Note de M. **François Nysterakis**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans des études antérieures (1945-1948) j'ai essayé de préciser le mécanisme de l'apparition des fasciations des tiges des végétaux, en faisant appel à l'action des auxines. Afin de pouvoir suivre à des intervalles réguliers les modifications anatomiques précédant la formation d'une fasciation caractéristique, j'ai pulvérisé, au printemps 1947 et 1948, une solution à 1 $^0/_{000}$ d'acide 2.4 dichlorophénoxyacétique sur de nombreuses plantes. Je ne donnerai ici que les observations concernant un cas de fasciation étudié sur *Matricaria Chamomilla* L.

La partie des organes qui s'est formée après la pulvérisation était fasciée. La phyllotaxie et la forme des inflorescences présentaient de grandes anomalies; leurs dimensions étaient, le plus souvent, de trois à cinq fois supérieures à la normale. Circulaires, ovoïdes ou aplaties, les inflorescences portaient parfois, au centre, un ou rarement deux capitules de dimensions normales, mais supportés par un pédoncule de 3 à 4cm de long; on trouve en plus deux capitules non entièrement séparés.

En examinant des coupes transversales d'une tige, pratiquées en série, de bas en haut entre sa partie normale et celle nettement fasciée, on constate d'abord l'apparition, puis la division de cellules parenchymateuses au sein des faisceaux libéro-ligneux préexistants. Au fur et à mesure que le nombre et l'activité de ces cellules s'accroît, le nombre des faisceaux augmente. Un phénomène remarquable ne tarde pas à apparaître. Dans la moelle et suivant un cercle, quelques cellules se divisent et se lignifient; au sein de ces îlots de bois des cellules libériennes prennent naissance; puis au milieu de celles-ci apparaissent des cellules scléreuses. Liber et sclérenchyme deviennent de plus en plus excentriques et finalement se superposent au bois. Ces faisceaux internes se disposent en une couronne dont le bois est externe et le liber interne (*fig.* 1). Dans la suite, à une certaine distance à l'intérieur du cercle de ces faisceaux inverses, d'autres cellules de la moelle se divisent et se différencient en deux épidermes qui s'écartent, l'un bordant la couronne interne, l'autre le reste de la moelle (*fig.* 1, E, *e*). Cette dernière se résorbe ou cesse de se former; mais, dans des cas beaucoup plus rares, apparaissent d'autres particularités très importantes, sur lesquelles je reviendrai ultérieurement. Plus tard, face à face par rapport à un rayon, de nouveaux faisceaux s'organisent entre les deux couronnes. Une fois formés, leurs libers se trouvent placés l'un en face de

---

(3) L. Dangeard, *Bull. S. G. M. B.*, VII, fasc. 1-2, p. 70-74.

l'autre (*fig.* 2, *a*, *b*, *a'*, *b'*); les faisceaux préexistants les plus proches convergent vers ces faisceaux néoformés. Dans le parenchyme qui sépare ces derniers, deux épidermes prennent naissance et vont rejoindre les épidermes externes et internes, (*fig.* 2, *e'*, *e''*). Les cellules situées entre les deux épidermes

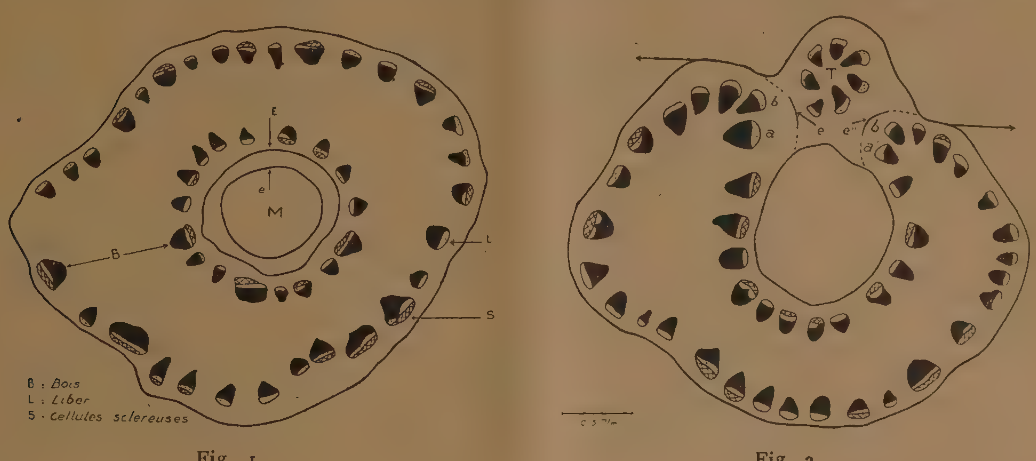


Fig. 1. Fig. 2.

néoformés dégénèrent ou, au contraire, redoublent d'activité et donnent naissance à de nouveaux faisceaux qui s'organisent en une tige normale ou fasciée (T). Que ce soit néoformation des tiges ou non, après l'apparition des deux épidermes (*e'* et *e''*), la tige commence à s'ouvrir de telle sorte que les faisceaux de la couronne intérieure qui étaient en position renversée, acquièrent une orientation normale sur l'un des côtés de la tige fasciée ainsi formée.

De ces observations, il faut retenir que l'application d'une substance synthétique qui semble agir (directement ou indirectement) sur les phytohormones de la plante, peut provoquer des fasciations. On peut donc supposer que, dans le cas étudié, la substance utilisée favorise, en premier lieu, la dédifférenciation des cellules en modifiant probablement le taux de l'*auxine libre* de la plante et agit ensuite sur les substances qui régissent leur différenciation et leur organisation à des structures définies. S'il en est ainsi, toute cause intrinsèque ou extrinsèque à la plante susceptible d'engendrer dans un sens déterminé de profondes perturbations dans l'équilibre phytohormonal d'un végétal, provoquerait le déclenchement d'une chaîne de réactions aboutissant à la formation d'un organe fascié. La possibilité de l'intervention des multiples causes indiquées par mes devanciers (mécaniques, mutilations, nutrition, bactéries, insectes cécidogènes, virus) semble donc possible, même si elles ne justifient pas tous les cas de fasciation connus.

Il est intéressant de constater que la figure 1 avec l'épiderme interne, ressemble beaucoup à celle donnée par Gaussen ([1]) au sujet de l'origine de

([1]) *Les Gymnospermes actuelles et fossiles*, fasc. 1, 1944, p. 39, figures 9-12.

l'appareil vasculaire, et de rappeler les observations faites par Nicolas ([2]) sur une tige fasciée de *Chrysanthemum myconis*. Je signale pour le moment que l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique peut provoquer des fasciations par un autre procesus que celui indiqué ici.

ALGOLOGIE. — *Sur quelques propriétés des substances actives tirées des cultures d'Algues d'eau douce.* Note de M. **Marcel Lefèvre** et Mlle **Hedwig Jakob**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons montré que les substances métaboliques produites par certaines espèces d'Algues d'eau douce en culture étaient susceptibles de bloquer soit totalement, soit partiellement le développement d'autres espèces d'Algues.

Poursuivant nos recherches, nous avons étudié le comportement de filtrats de cultures bactériologiquement pures de *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Bréb. et *Pandorina morum* (Müller) Bory, vis-à-vis de différentes Algues de groupes systématiquement éloignés : Protococcales, Desmidiacées, Cyanophycées, Diatomées.

Des très nombreux essais auxquels nous nous sommes livrés et *dans les conditions de nos expériences*, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Toutes les espèces d'Algues jusqu'ici examinées ne produisent pas une seule mais plusieurs substances actives vis-à-vis d'autres espèces d'Algues.

Tout se passe comme s'il y avait à la fois production d'une ou de plusieurs substances favorisantes et d'une ou plusieurs substances inhibitrices.

La substance favorisante semble agir en excitant la nutrition et la substance inhibitrice en arrêtant la multiplication.

La production, dans une culture, des diverses substances actives ne se fait pas suivant des courbes parallèles, si bien que, la plupart du temps, il y a dominance soit des substances favorisantes, soit des substances inhibitrices.

Il s'ensuit que les propriétés d'un filrat de culture varient suivant l'âge et les conditions de celle-ci. *Phormidium uncinatum* (Ag.) Gomont, par exemple, est nettement favorisé par un filtrat de culture jeune de *Scenedesmus quadricauda*, alors qu'au contraire, il est entièrement bloqué par un filtrat de culture âgée de ce même *Scenedesmus*.

Ces actions antagonistes ou favorisantes sont nettement spécifiques. Ainsi, le filtrat de culture jeune de *Scenedesmus quadricauda*, qui favorise *Phormidium uncinatum*, produit sur *Scenedesmus oahuensis* Lemm. un effet absolument opposé et l'inhibe presque complètement.

([2]) *Bull. Soc. His. Nat. Afrique du Nord*, IX, 1918, p. 7-14.

([1]) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 107.

Certaines de ces substances actives produites par les Algues sont thermolabiles; il suffit de chauffer à l'ébullition pendant 45 minutes un filtrat de culture de *Pandorina morum* (Müller) Bory pour lui faire perdre ses propriétés inhibitrices vis-à-vis de *Cosmarium lundellii* Delp..

Mais, là encore, les effets constatés sont spécifiques : la chaleur qui détruit les propriétés algostatiques de la pandorinine vis-à-vis de *Cosmarium lundellii* peut, au contraire, faire apparaître ces propriétés vis-à-vis de *Scenedesmus ovalternus* (Turp) Kütz, qui, favorisé par la pandorinine, est inhibé par cette même substance chauffée durant 45 minutes à l'ébullition.

La congélation à —15, —20°C, semble avoir sur la pandorinine un effet identique à celui de l'ébullition.

Les substances métaboliques produites par *Pandorina morum* semblent être particulièrement actives sur les Desmidiacées et en particulier sur les espèces du genre *Cosmarium* et *Micrasterias*. Elles sont cependant sans aucun effet sur *Cosmarium obtusatum*.

Leur action se traduit par une excitation de la nutrition : les cellules se gorgent de corpuscules trépidants au point de devenir absolument opaques, mais, comme leur multiplication est en même temps bloquée, elles éclatent et meurent en quelques jours.

L'action uniquement favorisante des substances actives produites par des Algues a été particulièrement observée entre *Phormidium uncinatum* (Ag.) Gomont et *Achnanthes microcephala* Kütz., la croissance de cette dernière espèce étant nettement favorisée par le filtrat de culture du *Phormidium*.

Cette propriété apparaît encore nettement dans les cultures associées : si l'on cultive ensemble *Scenedesmus oahuensis* et *Achnanthes microcephala*, le *Scenedesmus* ne tarde pas à dominer, mais si l'on ajoute au milieu de culture un filtrat de *P. uncinatum*, c'est la Diatomée qui devient immédiatement dominante.

Des modifications morphologiques se manifestent souvent chez les Algues soumises à l'action de substances actives en provenance d'autres Algues. On observe surtout un gigantisme très net chez les cellules dont la multiplication est inhibée (comme chez les bactéries soumises à la pénicilline), une contraction irrégulière ou une pulvérisation des cénobes chez les *Pediastrum*, ou encore une vacuolisation énorme des cellules avec amenuisement extrême des chloroplastes (chez *Scenedesmus oahuensis*). Ces malformations entraînent généralement la mort des cellules.

La quantité et l'efficacité des substances algostatiques sécrétées par une espèce d'Algue dépendent des conditions de culture et en particulier : de la composition chimique du milieu initial (les milieux à base d'extraits de levure donnent à ce sujet d'excellents résultats), de la température, de la durée journalière et de l'intensité de l'éclairement, de la surface de contact du milieu avec l'air, de l'importance de l'ensemencement initial, de l'âge de la culture.

Le parallélisme étroit qui était apparu dès nos premières recherches entre les substances métaboliques issues soit des Champignons, soit des Bactéries et celles issues des Algues semble donc s'affirmer.

BOTANIQUE APPLIQUÉE. — *Corynanthéine et corynanthéidine.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Auguste Chevalier.

Nous avons montré que le chlorhydrate cristallisé de corynanthéine extrait par Karrer de résidus de la fabrication industrielle de la yohimbine et jamais retrouvé depuis lors, n'est autre que le chlorhydrate de la principale base accessoire du *Pseudocinchona africana* A. Chevalier, obtenu par Fourneau à l'état amorphe et par nous à l'état cristallisé.

Disposant de grandes quantités d'écorces de cette Rubiacée, Janot et Goutarel ont pu, d'une part isoler de celles-ci un isomère de la corynanthéine, la corynanthéidine, d'autre part préparer à la fois un chlorhydrate de corynanthéine plus fortement dextrogyre que celui de Karrer et que le nôtre, et la base correspondante à l'état cristallisé.

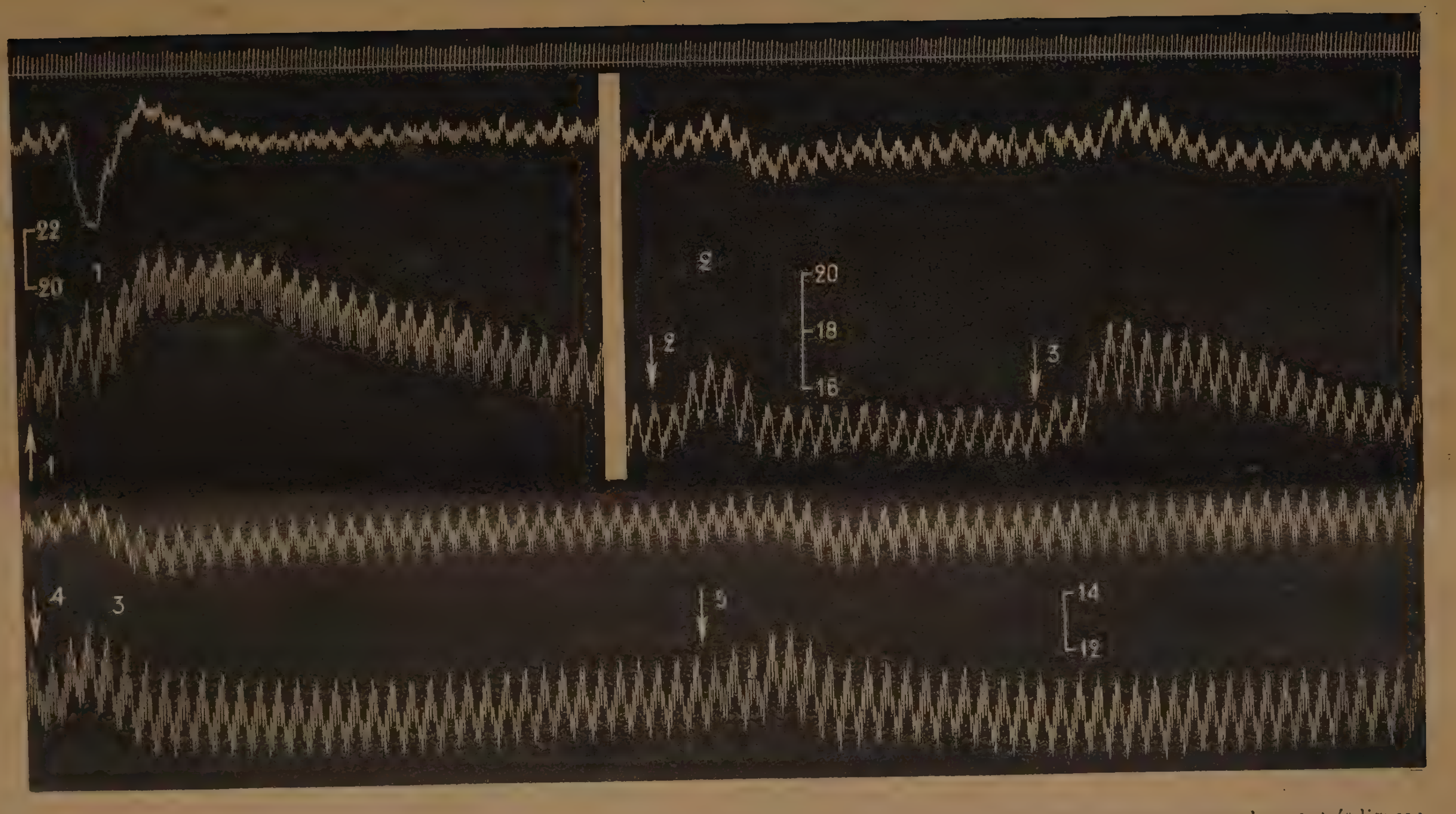
Si ces faits ne peuvent prouver que le chlorhydrate de corynanthéine obtenu par Karrer et par nous est si *souillé de chlorhydrates de bases satellites* (¹) que ses effets physiologiques doivent être soigneusement distingués de ceux du chlorhydrate de la corynanthéine cristallisée (³) (⁴), ils nous ont cependant incité à faire l'analyse chromatographique du produit fourni par l'alcalinisation d'un chlorhydrate de corynanthéine brut obtenu par notre première méthode d'extraction des alcaloïdes du *Pseudocinchona* et ayant, en solution méthanolique, un pouvoir rotatoire de $+10°5$.

Nous avons ainsi obtenu, d'une part une fraction essentielle constituée par de la corynanthéine pure, qui dans le méthanol dilué a cristallisé en totalité sous forme de magnifiques tablettes blanches, d'autre part une fraction très peu abondante qui nous a donné un picrate cristallisé correspondant entièrement au picrate de corynanthéidine décrit par Janot et Goutarel. 24^{g} de notre chlorhydrate brut n'ont donné que $2^{g},18$ de ce picrate, ce qui correspond à environ 6^{g} de chlorhydrate de corynanthéidine pour 100^{g} de chlorhydrate de corynanthéine brute, c'est-à-dire à une teneur en isomére inférieure à celle qu'on observe dans de nombreux alcaloïdes, en particulier dans la yohimbine.

L'étude pharmacologique que Paris, Janot et Goutarel (²) ont faite de la corynanthéidine ayant seulement montré que cette base réduit et, à dose forte, *inhibe pratiquement* l'hypertension adrénalinique, il convenait de rechercher si elle peut, comme la corynanthéine, inverser cette hypertension. Le tracé

(¹) (²) (³) Paris, Janot et Goutarel, *C. R. Soc. Biol.*, 139, 1945, p. 663.

(⁴) Janot in Lebeau, *Traité de Pharmacie chimique*, 4, 3ᵉ édit., Paris, 1947, p. 3635.



Chien de $6^{kg},500$, chloralosé (12^{cg} par kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes. 2e et 4e lignes : oncogramme. 3e et 5e lignes : tensiogramme. On a injecté dans la saphène, aux flèches 1, 2 et 4 : $0^{mg},005$, aux flèches 3 et 5 : $0^{mg},01$ de bitartrate d'adrénaline. L'animal a reçu dans les veines, entre 1 et 2 : 39^{mg} ; entre 2 et 3 : 156^{mg} de picrate de corynanthéidine dissous dans le diméthyl-acétonyl-carbinol à la concentration de 20^{mg} par cm^3. Tracés réduits de 20 %.

ci-joint montre qu'il en est bien ainsi et que, chez un Chien soumis à l'action de 30^{mg} de picrate de corynanthéidine par kilogramme, l'adrénaline a abaissé de 11^{mm} la pression artérielle et renforcé le pouls rénal alors qu'initialement elle avait élevé cette pression de 34^{mm} et avait presque totalement aboli ce pouls. La corynanthéidine est donc douée d'une activité sympathicolytique majeure, inférieure toutefois à celle de la corynanthéine [5].

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le développement des bourgeons axillaires provoqué expérimentalement chez* Vicia sativa *L.* Note (*) de M. **Albert Duchaigne**, transmise par M. Paul Becquerel.

La section de l'épicotyle de *Vicia sativa*, supprimant le bourgeon terminal, provoque le développement du bourgeon axillaire le plus proche de la section, alors que ce bourgeon reste en sommeil chez la plante indemne. Il s'agit là d'un fait biologique bien connu; mais on n'avait pas encore comparé la croissance, la morphologie et l'anatomie du rameau feuillé axillaire ou secondaire, compensateur, avec celles des segments correspondants du rameau feuillé principal ou primaire issu de la gemmule. Or une telle comparaison nous a montré que ces deux sortes de rameaux diffèrent les uns des autres et d'autant plus que l'expérience porte sur un entre-nœud plus proche des cotylédons.

Nous avons suivi pendant 25 jours la croissance de témoins et de sujets épicotylectomisés après 6 jours de germination. 100 plantules ont été coupées au niveau du premier entre-nœud et cette opération a déterminé le développement exclusif (29 %) ou très prédominant (61 %) d'un des bourgeons cotylédonaires et plus rarement (10 %) le développement équivalent des deux bourgeons. Dans un autre lot de 100 plantules nous avons sectionné le deuxième entre-nœud et observé, ensuite, un seul rameau issu de l'aisselle de la première feuille (88 %) parfois accompagné d'un second rameau, beaucoup plus court, d'origine cotylédonaire (12 %). Nous avons opéré de la même manière pour les entre-nœuds suivants et obtenu des résultats similaires; un seul rameau axillaire se développe dans la plupart des cas.

En ce qui concerne les longueurs moyennes des entre-nœuds, les premiers entre-nœuds des rameaux compensateurs, ayant terminé leur croissance, sont plus longs que les entre-nœuds correspondants du rameau principal. Les trois premiers, par exemple, du rameau principal des témoins mesurent 0,4-0,6 et 1^{cm},8 et ceux du rameau auxiliaire cotylédonaire atteignent 1,8-4,1 et 3^{cm},6.

D'autre part le tableau suivant récapitule la morphologie comparée des

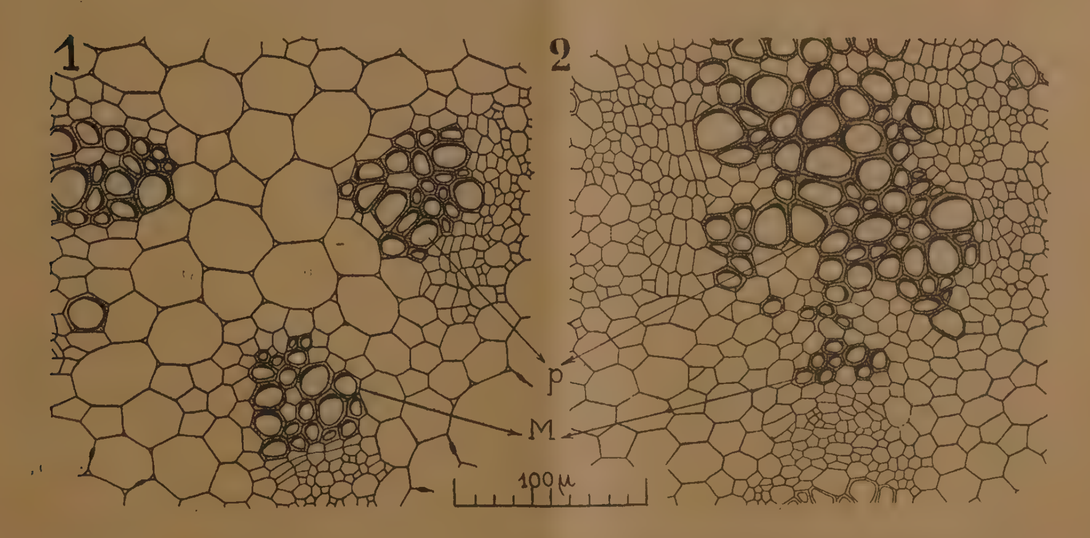
(5) Paris, Janot et Goutarel avaient, au contraire, affirmé que la corynanthéidine agit sur le Système nerveux sympathique *de façon au moins aussi importante que... la corynanthéine cristallisée*.

(*) Séance du 11 juillet 1949.

diverses feuilles. Nous y désignons par F_1, F_2, F_3, ... les 1[re], 2[e], 3[e], ... feuilles du rameau feuillé principal, par 1 *f* 1, 1 *f* 2, 1 *f* 3, ..., les 1[re], 2[e], 3[e], ... feuilles du rameau secondaire issu de l'aisselle d'un cotylédon, par 2 *f* 1, 2 *f* 2, 2 *f* 3, ...; 3 *f* 1, 3 *f* 2, 3 *f* 3, ... et par 4 *f* 1, 4 *f* 2, 4 *f* 3, ..., les 1[re], 2[e], 3[e], ... feuilles du rameau issu de l'aisselle de la 1[re], 2[e] et 3[e] feuilles du rameau principal.

Rameau principal (témoins).	Rameau secondaire issu de l'aisselle de :			
	1 cotylédon.	1[re] feuille.	2[e] feuille.	3[e] feuille.
F 1– bractée	1 *f* 1– bractée	F 1– bractée	F 1– bractée	F 1– bractée
F 2– »	1 *f* 2–2 folioles	2 *f* 1–2 folioles	F 2– »	F 2– »
F 3– »	1 *f* 3–2 »	2 *f* 2–2 »	3 *f* 1–2 folioles	F 3– »
F 4–2 folioles	1 *f* 4–4 »	2 *f* 3–4 »	3 *f* 2–2 »	4 *f* 1–2 folioles
F 5–2 »	1 *f* 5–4 »	2 *f* 4–4 »	3 *f* 3–4 »	4 *f* 2–2 »
F 6–2 »	1 *f* 6–4 »	2 *f* 5–4 »	3 *f* 4–6 »	4 *f* 3–4 »
F 7–2 »	–	–	3 *f* 5–6 »	4 *f* 4–6 »
F 8–4 »	–		–	–

Ces nombres n'ont pas toujours une valeur absolue mais peuvent représenter seulement un maximum de fréquence; par exemple la feuille 2 *f* 3 a 4 folioles dans 97 % des plantules et 2 dans 3 %. Ce tableau met en évidence deux faits, la complexité croissante de la feuille au fur et à mesure que l'on s'élève dans la plante et la plus grande complexité des feuilles des rameaux axillaires par rapport aux feuilles correspondantes du rameau principal.



Vicia sativa. — 1, premier entre-nœud du rameau secondaire issu de l'aisselle de la 1[re] feuille; 2, 2[e] entre-nœud du rameau principal, correspondant donc au précédent; M, faisceau médian; *p*, plexus intercalaire.

Enfin au point de vue anatomique les trois premiers entre-nœuds du rameau principal ont une structure cribo-vasculaire pseudo-alterne qui a longtemps

été considérée comme un vestige de la structure diploxylée des tiges ancestrales (1), alors que les rameaux axillaires ont dès leur origine une mœlle et par suite une structure superposée typique.

En conclusion, les rameaux feuillés axillaires, compensateurs, obtenus par section des premiers entre-nœuds de l'épicotyle de Vicia sativa, *sont plus évolués que les segments correspondants du rameau feuillé principal puisqu'ils réalisent dès leur origine les caractères morphologiques et anatomiques qui ne se rencontrent que beaucoup plus haut dans le rameau feuillé principal issu de la gemmule.*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur de prétendues transmutations d'éléments constatées chez les végétaux : le potassium chez* Laminaria flexicaulis. Note de MM. **Jean Brouardel** et **Émile Rinck**, présentée par M. Louis Hackspill.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que l'hypothèse de Freundler (2), puis de Spindler (3), selon laquelle l'iode évoluerait dans les Algues par transmutation, reposait sur des bases expérimentales erronées.

M. Spindler ayant également affirmé (4) que la teneur en potassium de *Laminaria flexicaulis* variait par transmutation, nous avons fait une étude critique de ce travail.

Des frondes de *L. flexicaulis* récoltées en juin 1948 à l'île Harbourg, près de Dinard, furent échantillonnées d'après les méthodes précédemment décrites (1). Les échantillons étaient fixés par échauffement brusque à 105°, les uns, constituant les témoins, immédiatement après échantillonnage, les autres, en nombre égal, à des intervalles de temps réguliers; ces derniers échantillons auraient dû montrer les variations observées par M. Spindler.

La destruction de la substance organique des échantillons déshydratés était réalisée par oxydation sulfonitrique dans des béchers en silice fondue. Les acides utilisés avaient été purifiés au préalable par distillation fractionnée dans le vide. Les solutions légèrement sulfuriques des échantillons, ramenées à 50$^{cm^3}$, furent conservées dans des flacons en verre d'Iéna pour lequel l'échange d'ions alcalins avec la solution est réduit au minimum.

Le dosage du potassium fut effectué dans un photomètre à flammes. La précision relative des dosages était de 1 % dans chaque série.

---

(1) Duchaigne, *Comptes rendns*, 226, 1948, p. 264.

(1) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 263-265.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 37, 4e série, 1925, p. 1466, et *Introduction à l'étude des complexes biologiques*, Paris, 1928.

(3) *Bull. Lab. Dinard*, 28 décembre 1946, et *L'Industrie chimique*, 34, 1947, p. 167.

(4) *Bull. Lab. Dinard*, 31 juin 1948.

Résultats. — Les conclusions que M. Spindler a tiré de ses chiffres expérimentaux sont basées sur l'uniformité de répartition du potassium dans l'algue, uniformité que cet auteur affirme être parfaite. L'étude de 150 échantillons prélevés sur 9 algues nous a montré qu'il n'en était rien; en effet on assiste à une variation rapide et importante de cette teneur le long de l'algue, variation qui peut dépasser 30 % sur une longueur de 40^{cm}.

Tout comme pour l'iode, nous avons observé une variation régulière de la teneur en potassium le long des frondes de *L. flexicaulis* : en partant de la zone stipofrondale, la teneur s'abaisse, atteint un minimum à mi-longueur, puis croît régulièrement.

Par ailleurs pour des échantillons fixés à des intervalles de temps réguliers et croissants à partir de l'heure de la récolte, nous avons constaté que quel que soit l'instant de la fixation, la répartition de la teneur en potassium suit les lois du simple hasard.

M. Spindler n'ayant pris que deux échantillons témoins par fronde, les variations qu'il a observées sont donc uniquement dues à la position des échantillons dans celle-ci.

Donc, comme pour l'iode, les conclusions de M. Spindler affirmant l'existence des transmutations, reposent, cette fois encore, sur des bases expérimentales erronées.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *De quelques particularités anatomiques et cytologiques observées dans l'aubier de chênes dépérissants* (Quercus sessiliflora *Sm. et* Q. pedunculata *Erh.*). Note de M. **Clément Jacquiot**, présentée par M. Raoul Combes.

Depuis 1946, il a été constaté, sur des chênes dépérissants, des lésions très particulières et non encore décrites.

J'ai examiné l'écorce et l'aubier d'un tel chêne provenant des Vosges abattu en 1948. Jusqu'à l'année 1945, la structure de son bois est entièrement normale. Au printemps 1945, après la formation des premiers éléments du bois initial, apparaît dans certains secteurs une discontinuité de structure (*fig.* 1). A ce niveau se trouvent des galeries d'insectes, galeries remplies d'une vermoulure formée exclusivement de *fragments de tissus libériens*. Au bois normal succèdent des *ilots de liber*, partiellement nécrosé, puis du bois anormal, constitué d'éléments ondulés dans le sens tangentiel, mais où il est cependant possible de distinguer trois couches annuelles. Dans certains secteurs on trouve à nouveau des ilots de liber enfermé au début de la deuxième couche annuelle (1947).

Le bois anormal déborde largement, dans le sens tangentiel, les ilots de liber enfermé et fait alors directement suite au bois normal.

Particularités anatomiques (*fig.* 2). — Les vaisseaux de la dernière couche de bois normal (1945) et, à un moindre degré, des deux ou trois couches

antérieures sont obstrués par des thylles. A la limite du bois normal et des îlots de liber inclus, on distingue l'assise cambiale normale dont les cellules peuvent être soit nécrosées et écrasées, soit différenciées et lignifiées. Aux îlots de liber inclus succèdent les tissus de l'aubier anormal. Les éléments de ces tissus *succèdent directement aux éléments du liber inclus qui les précèdent* et n'appartiennent pas à un bourrelet cicatriciel qui serait venu recouvrir latéralement l'îlot libérien.

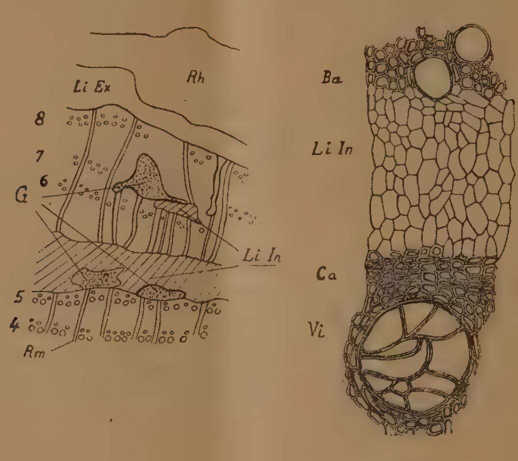


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Section transversale schématique au niveau d'une lésion. 4, 5, zones poreuses des couches annuelles normales (1944, 1945); 6, 7, 8, zones poreuses des couches annuelles anormales (1946 à 1948); G, galeries d'insectes remplies de vermoulure de tissus libériens (années 1945 et 1947). *Li. In.*, liber interne; *Li. Ex.*, liber externe; *Rh.*, rhytidome.

Fig. 2. — Coupe transversale dans une lésion. *Vi*, vaisseau du bois initial de l'année de l'attaque (1945) avec thylles; *Ca*, tissu cambial nécrosé ou lignifié; *Li. In.*, liber interne; *Ba*, bois anormal formé par l'assise cambiale de remplacement.

Il est évident qu'il y a eu *dédifférentiation* d'une couche de cellules libériennes qui ont repris le caractère méristématique secondaire et ont reconstitué une assise cambiale extérieure. Ce cambium néoformé a donné naissance aux couches externes de l'aubier dont la structure anormale diffère de celle du bois normal de l'espèce surtout par les caractères suivants :

a. Importance relative plus grande des rayons. De plus, les rayons minces, au lieu d'être régulièrement unisériés, sont le plus souvent bi ou tri-sériés. Les rayons épais, au lieu de former des feuillets de grande hauteur, se résolvent en cordons plus ou moins cylindriques séparés par des lames de tissus fibreux.

b. Rareté relative des vaisseaux surtout dans le bois final. Ces vaisseaux contiennent assez souvent des thylles.

c. Tous les éléments allongés axialement sont fortement flexueux dans le plan tangentiel.

d. Les limites des zones d'accroissement sont flexueuses.

e. Les couches annuelles sont plus épaisses que les couches normales et les régions lésées forment une protubérance sur le tronc.

Particularités cytologiques. — Il existe des cellules nécrosées et remplies de produits tanniques, notamment dans le liber interne, isolées ou groupées en îlots.

Les cellules restées vivantes semblent normales. Les noyaux ne diffèrent pas des noyaux des tissus sains, sauf peut-être par une légère hypertrophie. Les cellules de parenchyme contiennent de l'amidon comme chez les arbres sains.

Conclusions. — Le caractère le plus remarquable des lésions étudiées est le remplacement de certaines zones nécrosées de l'assise cambiale par une couche déjà différenciée de cellules libériennes. Ces cellules, en proliférant, ne donnent pas naissance à un parenchyme cicatriciel irrégulier, mais à un bois dont la structure anormale garde cependant certains des caractères du plan ligneux de l'espèce. Dans l'ensemble, les corrélations qui régissent la formation et la différentiation des éléments formés par l'assise cambiale normale s'exercent encore, avec quelque perturbation, sur les tissus formés par l'assise cambiale de remplacement, tissus qui, sur les frontières de la zone anormale, se raccordent aux tissus normaux contemporains.

Il y a là un phénomène d'origine pathologique, très analogue au phénomène normal des retraits successifs de l'assise péridermique, aboutissant à l'isolement d'îlots de tissus de l'écorce primaire ou de tissus libériens et à l'apparition de rhytidome.

PHYSIOLOGIE. — *Libération d'acétylcholine par l'excitation du nerf cardiaque chez* Helix pomatia. Note de MM. **Antoine Jullien** et **Jean Ripplinger**, présentée par M. Léon Binet.

Dans des publications antérieures, nous avons montré que le cœur isolé et perfusé d'*Hélix pomatia*, battant automatiquement, produit d'importantes quantités d'acétylcholine sans qu'il y ait *apparemment* intervention du système nerveux (¹). Dans le présent travail, nous avons recherché comment variaient les taux de l'acétylcholine à l'intérieur du myocarde et dans le perfusat, à la suite de l'excitation électrique du nerf cardiaque, comme aussi les rapports entre ces variations éventuelles et les modifications apportées au rythme cardiaque.

Nous rappelons que l'excitation du nerf cardiaque, d'après les expériences des auteurs, notamment Carlson, confirmées avec quelques variantes par A. Bonnet et A. Jullien (²), provoque, pour une intensité suffisante, l'arrêt du

(¹) *C. R. Soc. Biol.*, 1949 (sous presse).
(²) *C. R. Soc. Biol.*, **134**, 1940, p. 135.

cœur en diastole, puis l'organe repart (échappement) malgré la persistance de l'excitation et récupère progressivement ses qualités initiales de fréquence et d'amplitude.

Le ventricule étant *in situ* et perfusé par du Ringer ésériné, on porte sur le nerf cardiaque avec le chariot de Du Bois Reymond, des excitations assez fortes de durées variables : courtes (15 secondes) ou moyennes (30 secondes). Dans chaque série d'expériences, on répète les essais sur plusieurs cœurs afin d'obtenir une masse de myocarde et un volume de perfusat suffisants pour permettre les dosages par la méthode du muscle de sangsue.

Alors qu'au départ les cœurs accusent une quantité d'acétylcholine comprise entre $0^{\gamma},3$ et $0^{\gamma},5$ par gramme, les dosages donnent les résultats suivants :

1° après des excitations courtes (15 secondes) : $7^{\gamma},25$ par gramme ;

2° après des excitations moyennes (30 secondes) : $8^{\gamma},7$ par gramme.

Dans les perfusats, l'acétylcholine ne dépasse jamais 1^{γ} au gramme.

Ainsi, l'excitation du nerf cardiaque développe, dans l'intimité du myocarde, de fortes teneurs en acétylcholine, mais en un temps infiniment plus court que pour les taux produits au cours du fonctionnement automatique du cœur isolé et perfusé sans intervention apparente du système nerveux.

Dans quelle mesure cette libération d'acétylcholine est-elle responsable des effets chronotropes, inotropes et tronotropes enregistrés sur les cardiogrammes? Des essais antérieurs pratiqués sur ce même cœur d'Hélix par A. Jullien, D. Vincent, M. Vuillet et M. Bouchet (3), il résulte que l'acétylcholine, à des doses variant de $1/10^8$ à $1/10^4$, administrée par perfusion interne, provoque toujours l'arrêt du cœur, non pas en diastole, mais à des niveaux de tonus d'autant plus élevés que la concentration est plus forte et finissant par dépasser le niveau de tonus systolique normal. Or, dans le cas de l'excitation du nerf cardiaque et bien que la concentration de l'acétylcholine intramyocardique oscille entre $1/2,5.10^5$ et $1/10^5$, l'arrêt se produit toujours en diastole.

D'autres expériences tendent également à prouver que toutes les modalités de l'inhibition cardiaque succédant à l'excitation du nerf cardiaque, ne sont pas à rapporter à l'acétylcholine seule.

D'une part, le cœur étant *in situ*, l'animal ouvert et étalé, on laisse tomber d'une pipette, des gouttes d'une solution d'acétylcholine ésérinée sur le cœur : l'organe s'arrête en systole; si, à ce moment, on excite le nerf cardiaque, l'arrêt se maintient, mais on assiste à un relâchement progressif du tonus qui vient se raccorder au niveau du tonus diastolique initial et qui correspond à celui de l'inhibition physiologique.

D'autre part, en excitant le nerf cardiaque et en maintenant l'excitation, on constate qu'après l'échappement et le retour du cœur à l'activité, des solutions

(3) *J. Physiol. et Pathol. gén.*, 37, 1939, p. 562.

d'acétylcholine, appliquées sur l'organe, provoquent, instantanément, un nouvel arrêt. Si l'acétylcholine est seule responsable de l'inhibition initiale, il apparait anormal que le cœur, insensible à cette substance au moment de l'échappement, soit de nouveau et immédiatemment arrêté par le même produit.

Quant au perfusat, dont la concentration en acétylcholine est faible, administré en perfusion à un cœur neuf, il déclenche seulement un effet inotrope peu durable, comme dans les expériences similaires chez la Grenouille.

En résumé, chez *Helix pomatia*, il est incontestable que l'excitation électrique du nerf cardiaque fait apparaître en un temps très court, d'importantes quantités d'acétylcholine qui, pour la plus grande partie, restent incluses dans le myocarde; mais cette substance ne peut, à elle seule, rendre compte de toutes les modalités de l'inhibition cardiaque succédant à l'excitation électrique des nerfs extrinsèques du cœur.

CYTOLOGIE. — *Données caryologiques sur l'Embioptère* Monotylota Ramburi *Enderl.* Note de M. **Jean Le Calvez**, transmise par M. Louis Fage.

Les Embioptères sont assez bien connus dans leur anatomie et leur écologie, mais comme le signale White ([1]), on ignore tout jusqu'à présent de la Cytologie de cet ordre mineur d'Insectes. Une espèce commune en France méridionale : *Monotylota Ramburi* m'a permis de compléter partiellement cette lacune.





Monotylota Ramburi Enderl. — Plaque métaphasique mâle (spermatogoniale) et femelle (folliculaire). X = hétérochromosome. Grossissement 4000. Acéto-carmin.

Les figures mitotiques furent recherchées chez les mâles dans les divisions spermatogoniales et chez les femelles dans les cinèses folliculaires. 1° *Métaphases spermatogoniales* (*voir* figure). — Chaque testicule est formé de cinq lobes successifs contenant de nombreux cystes évoluant indépendamment. Le fuseau mitotique est court et les chromosomes se disposent en plaque

([1]) *Animal cytology and Evolution*, Cambridge. University Press, 1945.

régulière. Le set diploïde mâle se compose de 21 éléments. Tous les chromosomes appartiennent au type métacentrique. Sur 18 d'entre eux, strictement médiocentriques, 14 (donc 7 paires) ont leurs deux bras un peu plus longs. Une autre paire, située généralement à la périphérie se distingue du reste du set par la possession d'une sorte de gros trabant prolongeant un des deux bras de chaque chromosome. Le 21ᵉ chromosome est un élément de grande taille, à bras inégaux de rapport 1/3, dont le plus long pourvu d'une constriction médiane dépasse la longueur totale des petits médiocentriques. Au seul vu des métaphases diploides mâles, cet élément sans partenaire parle en faveur d'un hétérochromosome. Aux interphases et débuts de prophases il apparaît hétéropycnotique.

2° *Métaphases folliculaires* (*voir* figure). — Les plaques équatoriales sont plus larges et moins régulières que dans les testicules. On y compte 22 chromosomes dont les 10 paires autosomiales dénombrées chez le mâle, mais en plus deux grands hétérochromosomes sont présents.

L'hétérogamétie semble donc être mâle et du type XO. Ceci reçoit confirmation après analyse de la méiose spermatocytaire. A la métaphase I aucun complexe sexuel n'est formé, le grand chromosome impair dans le set diploïde reste seul; c'est donc bien un X. Il manifeste une précession intense dès la formation de la plaque équatoriale et atteint l'un des pôles avant que les paires autosomiales ne soient complètement disjointes.

La connaissance du caryotype et du déroulement méiotique d'autres genres d'Embioptères seront nécessaires avant de risquer quelques conclusions concernant la parenté lointaine de cet ordre avec les Perlides, affinité avancée par Crampton et soutenue par quelques auteurs.

ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Le cycle évolutif de la Fourmi fileuse* (Œcophylla longinoda *Latr.*). Note (*) de M. **André Ledoux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude de la biologie de l'*Œcophylle* nous a permis d'établir les points suivants :

a. La femelle ailée, capturée après s'être envolée du nid, où elle a été fécondée, et mise en élevage isolément, perd ses ailes, pond des œufs de 1^{mm} à $1^{mm},2$ de long, lesquels donnent naissance à des ouvrières de petite taille ou *ouvrières minor*. Ces ouvrières sont la première ébauche d'une colonie; elles aident la fondatrice à élever les nouvelles larves. Cependant, la forte mortalité des nouvelles larves rend difficile, dans les conditions naturelles, la réussite de la colonie.

(*) Séance du 11 juillet 1949.

b. Lorsque la colonie comprend un certain nombre d'ouvrières minor, à qui incombe alors entièrement la tâche d'élever le couvain, il apparaît, à partir d'œufs pondus par la femelle fondatrice, des grandes ouvrières ou *ouvrières major*.

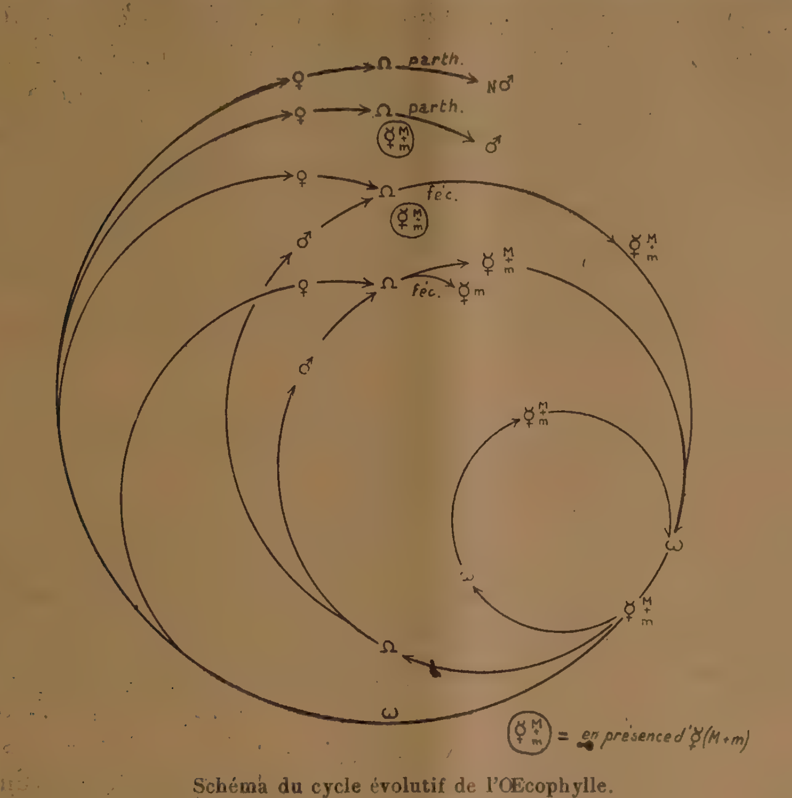


Schéma du cycle évolutif de l'Œcophylle.

Ω, gros œufs; ω, petits œufs; M, ouvrière major; *m*, ouvrière minor; ☿, ouvrière.

c. Un certain nombre d'ouvrières (major et minor) peuvent se séparer de la société originelle, émigrer et construire un nouveau nid. Au bout d'un temps variable, certaines d'entre elles pondent de petits œufs (0mm,6 de long) qui donnent naissance à des *ouvrières des deux types*. Cette ponte peut s'étendre sur une période assez longue et donner plusieurs générations d'ouvrières. Elle paraît être en rapport avec les conditions trophiques créées par le milieu.

d. A partir d'œufs semblables aux précédents, pondus égalements par les ouvrières, naissent des *femelles ailées*, en nombre toujours restreint.

e. A certaines époques, apparaissent dans des nids *uniquement peuplés d'ouvrières*, de gros œufs de 1mm,1 de long, qui donnent naissance à des mâles.

f. Les femelles ailées restent très longtemps dans les nids où elles sont soignées par les ouvrières et généralement fécondées par les mâles.

g. Certaines femelles sont entraînées par les ouvrières dans des nids nouvellement construits où elles pondent, *sans perdre leurs ailes*. Leurs œufs, soignés par les ouvrières, donnent naissance à des ouvrières des deux types.

h. Si ces femelles n'ont pas été fécondées, leurs œufs engendrent des mâles.

i. Si des femelles non fécondées prennent le vol et s'isolent, leurs œufs (1mm,2) fournissent des larves et quelques nymphes de mâles que la femelle isolée ne peut mener à l'état imaginal.

j. Nous n'avons jamais constaté que des œufs fécondés, pondus par la femelle et élevés par les ouvrières, c'est-à-dire dans les meilleures conditions trophiques, donnent naissance à des femelles.

Ces résultats mettent en évidence : 1° Une parthénogénèse arrhénotoque chez la femelle ailée; 2° une parthénogénèse deutérotoque chez l'ouvrière aptère; 3° la succession de ces deux phénomènes.

Jusqu'à ce que soit demontrée la production de femelles ailées à partir d'œufs pondus par des femelles ailées, on peut admettre, chez *Œcophylla longinoda* Latr. l'existence d'un cycle évolutif résumé dans la figure 1.

BIOLOGIE. — *La définition du type asexué chez l'embryon d'Oiseau.* Note (*) de M. Étienne Wolff, présentée par M. Maurice Caullery.

Les recherches récentes (Wolff et collaborateurs) permettent de définir le *type neutre*, ou *asexué*, chez un embryon d'Oiseau. La castration précoce, pratiquée au stade de l'indifférence sexuelle [1], permet d'obtenir des embryons qui, n'ayant jamais eu de gonades, n'ont jamais été influencés ou imprégnés par les sécrétions de celles-ci. Les différences sexuelles précoces étudiées sont la syrinx et le tubercule génital (Canard) et les canaux de Müller (Poulet et Canard).

1. *Syrinx.* — Chez le *mâle*, forte asymétrie gauche et confluence des anneaux cartilagineux en un organe renflé; chez la *femelle*, organe symétrique et peu renflé. Différenciation sexuelle dès le 12e jour de l'incubation; chez les *castrats des deux sexes*, la syrinx évolue suivant le type mâle (forme neutre). Sa différenciation sexuelle est donc conditionnée par la sécrétion des gonades femelles, inhibitrice de la forme neutre [2].

2. *Tubercule génital.* — La différenciation sexuelle du tubercule génital s'ébauche dès le 12e jour de l'incubation. Chez le *mâle, le tubercule s'enroule en spirale* et s'accroît suivant toutes ses dimensions. Chez la *femelle, le tubercule ne s'enroule pas* et régresse à partir du 14e jour (au 16e jour il mesure 2mm,4 en moyenne chez le mâle, 1mm,6 chez la femelle). Des *castrats* autopsiés au 16e et 17e jour, montrent un pénis de forme et de dimensions mâles. Ici encore, la forme neutre correspond au type mâle. La différenciation sexuelle est conditionnée par l'action inhibitrice des gonades de l'embryon femelle.

(*) Séance du 4 juillet 1949.

(1) E. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 19 février 1949.

(2) E. Wolff et Mme E. Wolff, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 274; *C. R. Soc. Biol.*, séance du 19 février 1949.

3. *Canaux de Müller.* — Chez l'embryon *mâle* ils régressent au 13e jour de l'incubation (Poulet), ou entre le 14e et 17e (Canard). Chez la *femelle*, le canal de Müller gauche se développe en oviducte; le droit régresse par son extrémité céphalique et subsiste sous forme d'un rudiment cloacal.

Les expériences de *castration* (3) ont montré qu'en l'absence de gonades, les deux canaux de Müller se maintiennent et se développent. C'est donc la sécrétion des testicules embryonnaires qui conditionne leur régression totale chez le mâle. C'est une hormone issue des gonades femelles qui détermine la régression proximale du canal Müller droit. Chez des hémi-castrats femelles (*sans ovaire gauche*) la présence de la gonade droite rudimentaire suffit à provoquer cette atrophie.

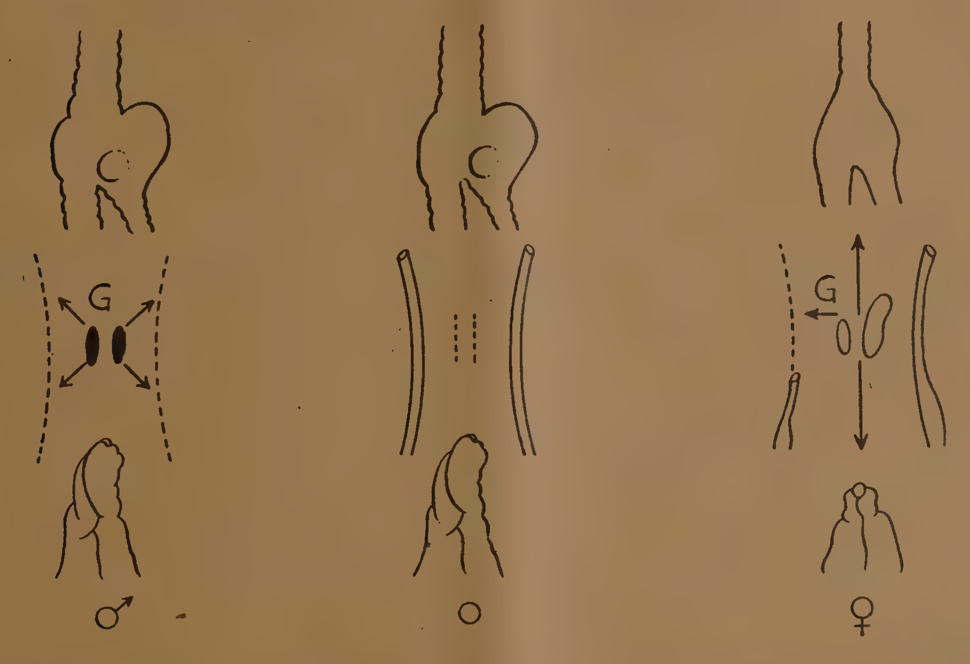


Schéma de l'évolution des caractères somatiques précoces chez l'embryon mâle (*à gauche*), le castrat (*au milieu*) et la femelle (*à droite*). 1re ligne, *syrinx*; 2e ligne, *canaux de Müller*; 3e ligne, *tubercule génital*; G, gonades. Les flèches symbolisent les actions purement inhibitrices des gonades.

Les expériences de *greffes sur la membrane chorio-allantoïdienne* montrent que, jusqu'au 10e jour, les canaux de Müller des Poulets des deux sexes sont équipotentiels. Qu'ils soient issus d'un embryon mâle ou femelle, ils ne régressent pas. Leur évolution régressive est par contre irrévocable à partir du 10e jour chez le mâle.

On remarquera qu'en l'absence de gonades, les trois caractères envisagés évoluent dans un sens positif. La *différenciation sexuelle* résulte d'une *inhibition*

(3) E. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, séances des 19 mars et 18 juin 1949.

exercée par la sécrétion gonadique de l'un des sexes. Pour la syrinx et tubercule génital, c'est l'hormone ovarienne qui est active et inhibitrice. Pour les canaux de Müller, la rudimentation est provoquée par la sécrétion des gonades mâles. La forme neutre des canaux de Müller est plus proche du type femelle que du type mâle. Si le cas de la syrinx et du tubercule génital évoquent le comportement du plumage des Oiseaux adultes, la régression des canaux de Müller suit la même loi chez les Oiseaux et chez les Mammifères [Jost ([4])]. Toutefois une différence entre les deux groupes réside dans la régression proximale du canal de Müller droit chez la femelle, sous l'influence de l'une des gonades.

Conclusion. — Le type asexué de l'embryon d'Oiseau correspond au type mâle, pour la syrinx et le pénis (Canard). Il comporte le maintien des deux canaux de Müller; il s'oppose ainsi au type mâle, chez lequel ils régressent complètement, et diffère un peu du type femelle, chez lequel le canal müllérien gauche seul demeure complet (Poule et Canard). Pour ces trois caractères, le soma mâle et le soma femelle sont équivalents.

RADIOBIOLOGIE. — *Recherches expérimentales sur la validité de la loi de réciprocité en radiobiologie.* Note de MM. **Paul Lamarque** et **Pierre Bétoulières**, présentée par M. Léon Binet.

Les opinions sont encore très partagées sur la validité de la loi de Bunsen-Roscoe en radiobiologie et les expériences sont souvent contradictoires. On tend cependant à admettre généralement que cette loi n'est acceptable qu'au delà de certaines limites et que pour des valeurs de l'intensité (ou plus exactement du débit) inférieures à une valeur critique elle ne l'est plus. Les résultats expérimentaux rapportés ci-dessous tendent à donner une confirmation à cette dernière opinion.

Dans des expériences antérieures nous avons montré qu'en irradiant des œufs de *Bombyx Mori* à l'aide de rayons X et des débits de l'ordre de 3000 r/min on obtenait pour des doses de 1400^r environ un arrêt définitif de l'éclosion dans 50 % des populations irradiées d'une façon continue, à la température de 21° C. Avec une source de radium et un débit de 13 r/min et pour un effet du même ordre, il faut environ 2500^r. Ce résultat infirme donc d'une façon définitive la validité de la loi de réciprocité pour de faibles intensités.

Comme on pourrait reprocher à ces expériences la différence qualitative des deux sources de rayonnement utilisées, nous avons procédé à une nouvelle série de recherches en utilisant cette fois exclusivement le radium comme source de rayonnement. Pour ne pas introduire de nouvelles variables nous avons

---

([4]) A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, 140, 1946, p. 774 et 938.

irradié en glacière. Les intensités ont été respectivement de 13, 6,5 et 1,3 r/min.

Les courbes expérimentales pour 13 et 6,5 r/min sont identiques et se superposent exactement toutes les deux à la courbe obtenue avec 3000 r/min. Il faut environ 1400^r pour obtenir l'effet dans 50 % de la population. Pour un débit de 1,3 r/min il faut environ 1550^r pour obtenir le même pourcentage d'effet. On peut alors tracer la courbe dose-intensité et l'on constate qu'elle a une allure identique à celle tracée par Canti et Spear pour des tissus de culture et par Holthusen pour la peau humaine.

Nos courbes montrent donc la non validité de la loi de réciprocité au-dessous d'une intensité critique que nous pouvons situer entre 1,3 et 6,5 r/min pour les spécimens irradiés en glacière. Il reste bien entendu que ces chiffres ne sont valables que pour les œufs de *Bombyx Mori* et pour l'effet choisi.

BIOMÉTRIE. — *Sur la croissance des pattes du Phasme* (Carausius morosus Br.). Note de M. **André Voy**, présentée par M. Maurice Caullery.

Le développement post-embryonnaire de *Carausius* (*Dixippus*) *morosus* Br. femelle comporte six mues correspondant à six âges successifs, non compris l'imago. L'accroissement de la longueur du corps en fonction de l'âge permet en général de fixer sans ambiguïté l'âge d'un individu quelconque d'une population, surtout lorsqu'il s'agit d'insectes pris dans un élevage soumis à des conditions bien définies (température 18° à 20°, humidité constante, nourriture homogène et abondante). J'ai mesuré, aux divers âges, les longueurs des individus, celles des trois segments thoraciques et de tous les articles des pattes, les largeurs maxima et minima du fémur antérieur. J'ai pris comme dimension type la moyenne d'une vingtaine d'individus.

Phases de la croissance. — Les longueurs du corps, de chaque segment thoracique, les longueurs totales des pattes des trois paires, celles de leurs divers articles, forment approximativement des progressions géométriques régulières pour l'ensemble des six âges larvaires chez la femelle. Chez *Carausius morosus* femelle, les dimensions observées pour l'imago sont nettement inférieures à celles que donne la progression géométrique valable pour les stades larvaires. La dernière mue (mue imaginale) correspond donc, comme chez *Blatta orientalis* femelle, à une phase de croissance, distincte de la phase larvaire, probablement en relation avec la puberté. A la seconde phase de croissance, que j'appellerai phase pré-imaginale, comme chez la Blatte [1], correspond donc un seul âge.

Profil de croissance des pattes. — Pour chaque dimension mesurée, la raison de la progression géométrique larvaire constitue un indice numérique de crois-

[1] *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 207.

sance relative. La répartition topographique de ces indices dans les divers articles d'une même patte indique le gradient, ou profil de croissance de l'appendice. Ce profil présente, durant la phase larvaire, une allure analogue dans les trois paires de pattes. Il comprend un minimum dans le trochanter, un deuxième minimum dans le premier article du tarse et un troisième dans le cinquième article du tarse, avec un maximum dans le tibia pour la patte antérieure, dans le fémur pour les pattes moyenne et postérieure; les autres articles présentant des valeurs intermédiaires.

Durant la croissance pré-imaginale, le profil des trois pattes est bien encore comparable dans les quatre premiers articles, avec un minimum dans le trochanter et un maximum dans le fémur pour la patte antérieure, dans le tibia pour les deux autres pattes. Au contraire, dans la région du tarse, il présente un minimum dans le quatrième article et un maximum dans le cinquième pour la patte antérieure, tandis que, dans les deux autres pattes, il comprend un minimum dans le premier et le cinquième article. La puberté se caractérise donc par une différenciation des profils dans les tarses. Les différences régionales dans l'indice de croissance sont d'ailleurs plus accentuées qu'au cours de la croissance larvaire, comme chez *Blatta orientalis*. La comparaison des profils de croissance chez *Blatta orientalis* et *Carausius morosus*, aussi bien dans la phase larvaire que dans la phase pré-imaginale, montre des différences sensibles.

J'ai étudié la croissance en longueur de la patte totale par rapport au segment thoracique correspondant, qui est lui-même isométrique à la longueur du corps [2]. La patte antérieure se distingue, par une allométrie majorante, des pattes moyenne et postérieure, qui ont une allométrie minorante.

Pour déceler la variation de forme de l'échancrure caractéristique des fémurs antérieurs, j'ai étudié l'allométrie des largeurs maxima et minima du fémur par rapport au premier segment thoracique. Cette croissance est définie par deux lois successives, le passage de l'une à l'autre correspond à la mue pré-imaginale.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'action antagoniste de la d(—) isoleucine sur la croissance de certaines espèces bactériennes* [1]. Note de M. **Jacques Nicolle**, présentée par M. Louis de Broglie.

I. Dans deux précédentes Notes [2] [3], nous avons montré que la $l(+)$ isoleucine (antipode naturel) était acceptée comme source de carbone, seule-

---

(2) G. Teissier, *Croissance des Insectes* (*Trav. Stat. Biol. Roscoff*, 1931).

(1) Souches de l'Institut Pasteur de Paris.

(2) J. Nicolle et Y. Joyeux, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 161.

(3) J. Nicolle et Y. Joyeux, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1057.

ment par le B. Pyocyanique et comme source d'azote, par neuf espèces bactériennes différentes sur les treize étudiées. La *d* (—) isoleucine, par contre, n'a pu convenir en aucun cas, comme source de carbone, ni comme source d'azote.

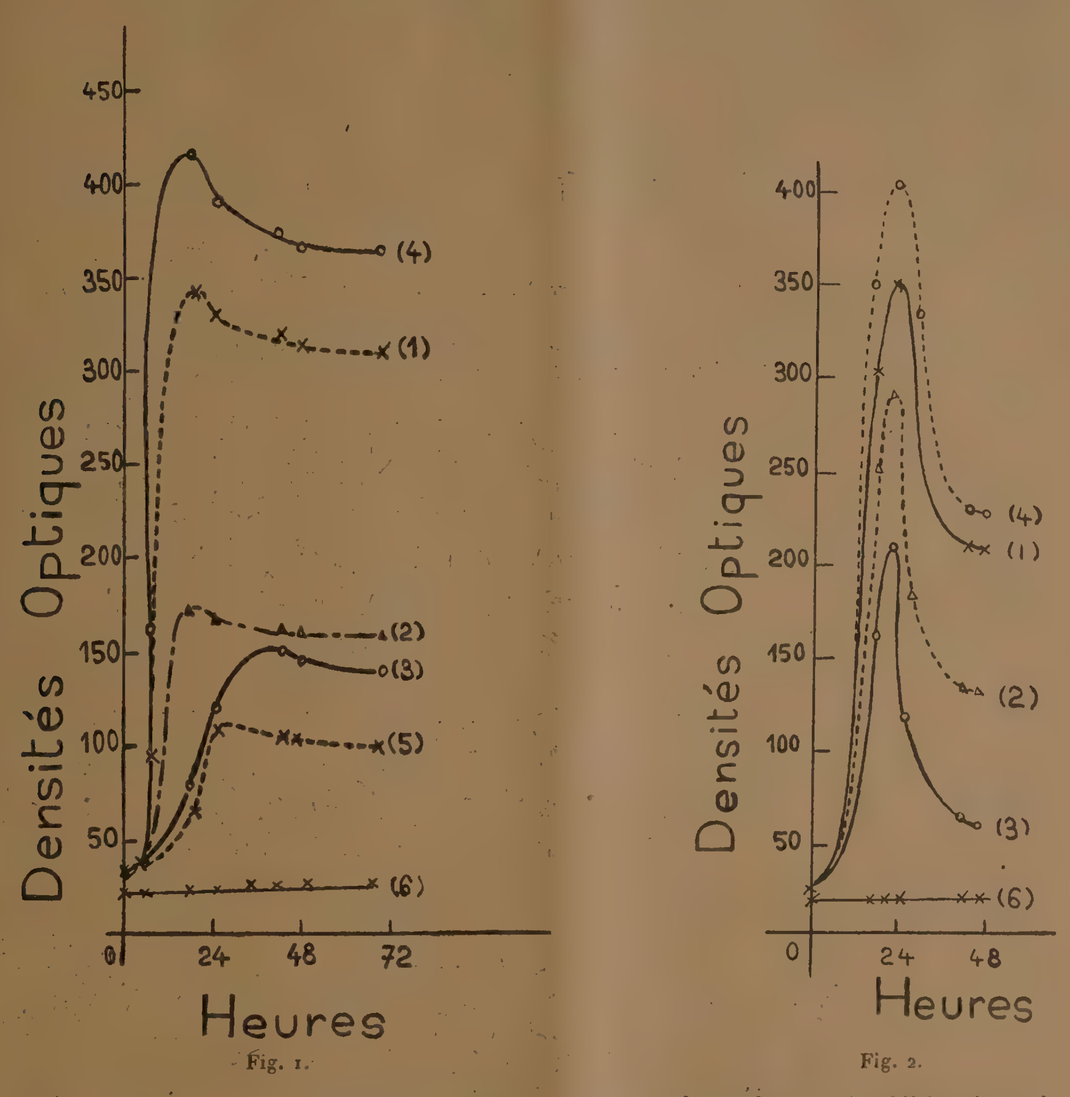


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Souche de *Typhi murium* en milieu synthétique avec *d* (+) glucose. (1) addition de 1mg de *d* (—) isoleucine par cm³; (2) addition de 2mg,33 de *d* (—) isoleucine par cm³; (3) addition de 4mg,40 de *d* (—) isoleucine par cm³; (4) sans *d* (—) isoleucine; (5) témoin sans source de carbone; (6) témoin eau bidistillée.

Fig. 2. — Souche de *E. Coli* en milieu synthétique avec *d* (+) glucose. (1) addition de 1mg de *d* (— isoleucine par cm³; (2) addition de 2mg,33 de *d* (—) isoleucine par cm³; (3) addition de 4mg,40 de *d* (—) isoleucine par cm³; (4) sans *d* (—) isoleucine; (6) témoin eau bidistillée.

II. En raison de ce qui précède, nous nous sommes demandé si l'on pouvait aller plus loin et si la *d* (—) isoleucine ne possédait pas une action antagoniste sur les croissances bactériennes. Dans 300cm³ de notre milieu synthétique habi-

tuel ([1]) contenant en particulier $0^g,225$ de sulfate d'ammoniaque et $0^g,09$ de glucose, nous avons introduit dans chaque flacon des doses variables de *d*(—) isoleucine. Nos premières études ont porté sur les espèces suivantes : Typhi murium, E. Coli, Shiga. Il résulte de très nombreuses expériences préliminaires qu'à partir d'une certaine proportion de *d* (—) isoleucine les croissances des espèces envisagées se trouvent diminuées et que pour une certaine concentration, on peut même arrêter complètement toute croissance.

III. Des mesures plus précises nous ont permis de tracer les courbes que nous donnons ci-dessous et qui montrent les variations de croissance par des études de densité optique effectuées au moyen de l'électrophotomètre de Meunier.

IV. Nous avons repris avec la *l*(+) isoleucine, les expériences que nous avons décrites aux titres II et III. Dans ces cas, nous avons obtenu des croissances supérieures à celles réalisées avec le *d* (+) glucose seul, ce qui indique que les actions de ces deux corps s'ajoutent. On voit bien par cette contre-épreuve que la *d* (—) isoleucine agit comme antagoniste.

V. Enfin, ayant à nouveau opéré dans les conditions des titres II et III, nous avons ajouté au milieu des doses croissantes de *l* (+) isoleucine. Pour une proportion de *l* (+) isoleucine double de celle de la *d* (—) isoleucine l'action antagoniste de ce dernier antipode est annulée.

Conclusion. — On peut conclure de ce qui précède que la *d* (—) isoleucine qui ne convient ni comme source de carbone, ni comme source d'azote pour les espèces envisagées, possède une action antagoniste sur la croissance de certaines espèces bactériennes. Une action similaire nous a été révélée par des expériences actuellement en cours en utilisant la *d* (—) valine et la *d* (+) leucine.

Dans nos précédentes Notes ([3]), ([4]), il a été indiqué par erreur *l* (—) isoleucine pour la *d* (—) isoleucine.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'absence de transport de phosphate au cours de l'acétylation enzymatique de la choline.* Note (*) de MM. **Nguyen van Thoai**, **Louis Chevillard** et Mme **Sabine Mayer**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'acétylation enzymatique de la choline n'a lieu qu'en présence d'acide adénosinetriphosphorique (ATP) ([1]) ([2]). Le rôle de l'ATP s'expliquerait ([3])

([5]) A. Lwoff, F. Nitti et Mme Tréfouël, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.

(*) Séance du 4 juillet 1949.

([1]) D. Nachmanson et A. L. Machado, *J. Neurophysiol.*, 6, 1943, p. 397; D. Nachmanson, H. M. John et M. Berman, *Journ. biol. Chem.*, 163, 1946, p. 475; D. Nachmanson et M. Weiss, *Ibid.*, 172, 1948, p. 677.

([2]) M. A. Lipton et E. S. Guzman Barron, *Ibid.*, 166, 1946, p. 367.

([3]) F. Lipmann, *Adv. in Enzymol.*, 1, 1941, p. 153 et 6, p. 260.

par la formation d'acétylphosphate labile, dont le groupement acétyle se fixerait sur la choline. Cependant, l'importance du transport des groupements phosphoryl au cours de l'acétylation n'a pas été étudiée d'une façon précise. Leur évolution depuis la dégradation de l'ATP jusqu'à la formation de l'acétylphosphate et la libération des restes phosphoriques, ou la formation éventuelle de nouvelles liaisons phosphoriques, méritaient d'être suivies parallèlement à la formation de l'acétylcholine. Nos recherches ont porté sur des extraits de cerveau et de Bourse à pasteur (*Capsella bursa pastoris*).

Du cerveau frais de porc ou de mouton est broyé avec une solution 0,2 M de phosphate (pH 6,5). Après centrifugation, l'extrait est immédiatement utilisé (préparation 1), ou traité à — 7°C par un volume égal d'acétone. Après élimination du précipité, le liquide maintenu à — 7°C est porté successivement à des concentrations en acétone de 65 et 80 %. Les deux derniers précipités formés sont dissous dans du tampon phosphaté 0,2 M (pH 6,5); ils fournissent les préparations enzymatiques 2 et 3. La préparation 4 est obtenue de la même manière que la préparation 3. Des plants frais de Bourse à pasteur sont broyés avec 2 volumes d'eau; après filtration, l'extrait est porté à pH 4,6, puis filtré et refroidi à + 1°C. On ajoute 1 volume d'acétone froide (— 7°C.). Après centrifugation, le précipité est éliminé et le liquide porté à — 7°C, puis traité par 6 ou 7 volumes d'acétone froide. Après centrifugation, le nouveau précipité est dissous dans de l'eau bidistillée.

La synthèse s'opère dans des fioles de Warburg à 37°C en présence de FNa 0,01 M, chlorhydrate de choline 0,004 M, acétate de Na 0,004 M, citrate de Na 0,01 M, chlorhydrate de cystéine 0,015 M. Le volume total, égal à 5^{cm^3}, contient en outre $2^{mg},5$ d'ésérine, 15^{mg} d'ATP et 1^{cm^3} de solution enzymatique. Après 1 heure d'agitation, l'acétylcholine est dosée physiologiquement par son action sur le muscle droit de grenouille ésériné.

Le phosphore minéral et le phosphore labile (hydrolyse 7′ en milieu HCl normal) de l'ATP sont dosés au début et à la fin de la synthèse (méthode Briggs-Robison modifiée). Comme l'acidité relativement forte du réactif Briggs-Robison pourrait provoquer l'hydrolyse de dérivés labiles, tels que l'acétylphosphate, le dosage du P minéral est fait à la fois par la méthode de Briggs-Robison et celle de Lowry-Lopez ([4]). Cette dernière, conduite soigneusement, ne donne pas lieu à plus de 10 % d'hydrolyse de l'acétylphosphate ([5]). La teneur en protéines des solutions enzymatiques est appréciée par microkjeldahl et par la méthode au biuret de Hogden-Robinson.

Nous rapportons ci-après quelques résultats caractéristiques. Les chiffres expriment, d'une part, le nombre de γ d'acétylcholine formés en 1 heure en présence de 1^{mg} de protéine et, d'autre part, le nombre de γ de P dosé par $0^{cm^3},1$ de prise d'essai.

Les préparations de cerveau comme celles de Bourse à pasteur sont douées d'une forte activité acétylante : moins actives que les préparations de ganglions de poulpes [Nachmanson et Weiss ([1])], elles le sont plus que les préparations

---

([4]) *Journ. biol. Chem.*, 162, 1946.

([5]) F. Lipmann et C. C. Tuttle, *Ibid.*, 153, 1945, p. 571.

de cerveau obtenues par Nachmanson ou par Lipton. La formation de l'acétylcholine est réelle, et les mesures physiologiques ne traduisent pas simplement une réaction du muscle à la choline, sous l'effet sensibilisateur de l'ATP. Selon Babskii et Minaev (6) les extraits bouillis de cerveau et également l'ATP peuvent sensibiliser le muscle droit de grenouille à la choline et à l'acétylcholine et le dosage physiologique traduirait plus cet effet sensibilisateur qu'une formation effective d'acétylcholine.

Préparations.		Acétyl-choline formée.	P minéral (*). Initial.	P minéral (*). Après 1h.	P labile. Initial.	P labile. Après 1h.
a. Cerveau	1	2,6	66-66	64-60	120	118
	2	0,8	96-98	96-92	110	108
	3	5	82-90	80-82	136	132
	4	8	12-12	13-13	56	60
b. Bourse à Pasteur	1	0,9	3,2-3,2	2,4-2,4	33	33
	2	7,3	1,2-1,2	1,2-1,2	32	32
	3	9,1	4 -4	4 -4	36	36
	4	9,6	6 -6	6 -6	32	33

(*) Le chiffre de P minéral initial est plus ou moins fort selon que l'enzyme a été dissous dans l'eau ou dans une solution de phosphate.

Dans les essais de contrôle faits à cet égard, nous avons observé que la sensibilisation du muscle à la choline est très faible et ne peut altérer nos dosages. La sensibilisation à l'acétylcholine due à l'action de l'ATP se montre parfois très importante, mais une dilution adéquate des liquides destinés au dosage permet de l'éviter. Nous nous sommes prémunis contre cette sensibilisation en étalonnant au préalable le muscle ésériné avec des concentrations connues d'acétylcholine, avec et sans ATP.

En tous cas, malgré une formation réelle d'acétylcholine, les teneurs en P minéral et en ATP ne changent guère au cours de la réaction. On n'observe ni libération de P minéral, ni dégradation de l'ATP. Celle-ci devrait être apparente, même s'il y avait transfert de groupements phosphorylés sur un accepteur de phosphate (choline) et formation de nouvelles liaisons phosphoriques. D'ailleurs la phosphorylcholine ne peut, selon des essais de Lipmann, constituer un précurseur de l'acétylcholine, ce qui exclut la présence de tout accepteur de phosphate de la formation de nouveaux dérivés phosphoriques.

En l'absence de tout transfert de groupements phosphorylés susceptibles d'être mis en évidence, la question se pose de savoir si, comme l'admettent divers auteurs, l'acétylation de la choline est couplée à un phénomène de transphosphorylation. Nos observations ne sont pas favorables à cette manière de voir.

(6) *Biochimia*, 12, n° 3, 1947, p. 231.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Adaptation d'*Esch. coli *au d-sorbitol en présence d'acides aminés.* Note (*) de M. **Albert Jean Rosenberg**, présentée par M. Maurice Javillier.

Comme il n'y a encore que peu d'exemples de formation d'enzyme adaptatif par des bactéries non proliférantes, exemples qui sont d'ailleurs sujet à discussion ([1]), nous donnons dès maintenant une partie de nos résultats sur l'adaptation au *d*-sorbitol de suspensions d'*Esch. coli* (souche M) lavé, en présence d'un seul acide aminé, acide *l*(+) glutamique, acide *l*(—) aspartique ou *l*(+) alanine.

On centrifuge des cultures faites sur hydrolysat de caséine gélosé, en fioles de Roux et âgées de 10 heures. On lave le culot avec du chlorure de sodium à 5 ‰ et l'on remet en suspension dans le tampon phosphaté de Sörensen à pH 6,5. L'absorption d'oxygène est mesurée dans l'appareil de Warburg; le contenu des fioles est indiqué dans les légendes des figures 1 et 2.

La courbe 1 de la figure 1 représente la consommation d'oxygène en présence de *d*-sorbitol seul; cette consommation n'est pas plus forte que celle des suspensions bactériennes sans sorbitol. Avec le mélange de *d*-sorbitol et d'acide *l*(+) glutamique (courbe 4, *fig.* 1), la consommation d'oxygène, après 25 minutes, commence à dépasser celle du glutamate seul (courbe 3, *fig.* 1), pour devenir de plus en plus importante. Elle dépend, en outre de la quantité de *d*-sorbitol présente. La densité optique de la suspension bactérienne ne varie pas au cours de l'expérience. Après 210 minutes, on centrifuge le contenu de la fiole et l'on remet les bactéries en suspension dans le tampon additionné de *d*-sorbitol seul. La courbe 1 de la figure 2 représente l'absorption d'oxygène et montre que le *d*-sorbitol, seul, est oxydé, grâce à l'adaptation qui s'est faite en présence d'acide glutamique et de *d*-sorbitol.

L'acide *l*(—) aspartique et la *l*(+) alanine (courbe 6, *fig.* 1) permettent également l'adaptation. L'acide aspartique est plus actif que l'alanine. En présence d'acide *d*-glutamique, de *d*-alanine, d'arginine, de leucine, de méthionine ou de sulfate d'ammonium, qui ne sont pas métabolisés, on ne constate pas la formation d'enzyme adaptatif. Quant à la sérine, bien qu'elle soit désaminée oxydativement, elle ne provoque pas la formation d'enzyme adaptatif.

Ces résultats montrent que l'acide aminé doit être métabolisé par *Esch.coli* en présence de *d*-sorbitol pour permettre l'adaptation.

Mais le fait que l'acide aminé est oxydé ne suffit pas pour provoquer la formation de l'enzyme adaptatif, comme c'est le cas pour la sérine. De plus, parmi les acides aminés qui sont oxydés, permettant l'adaptation, certains sont plus

(*) Séance du 11 juillet 1949.

([1]) J. Monod, *Growth Symp.*, 11, 1947, p. 223.

actifs que d'autres. L'acide glutamique et l'acide aspartique sont très actifs, l'alanine l'est beaucoup moins. Il est probable que les acides aspartique et glutamique agissent non seulement parce qu'ils sont nécessaires à la formation de l'enzyme, mais aussi parce qu'ils peuvent jouer un rôle dans la transamination et faciliter ainsi le réarrangement des protéines.

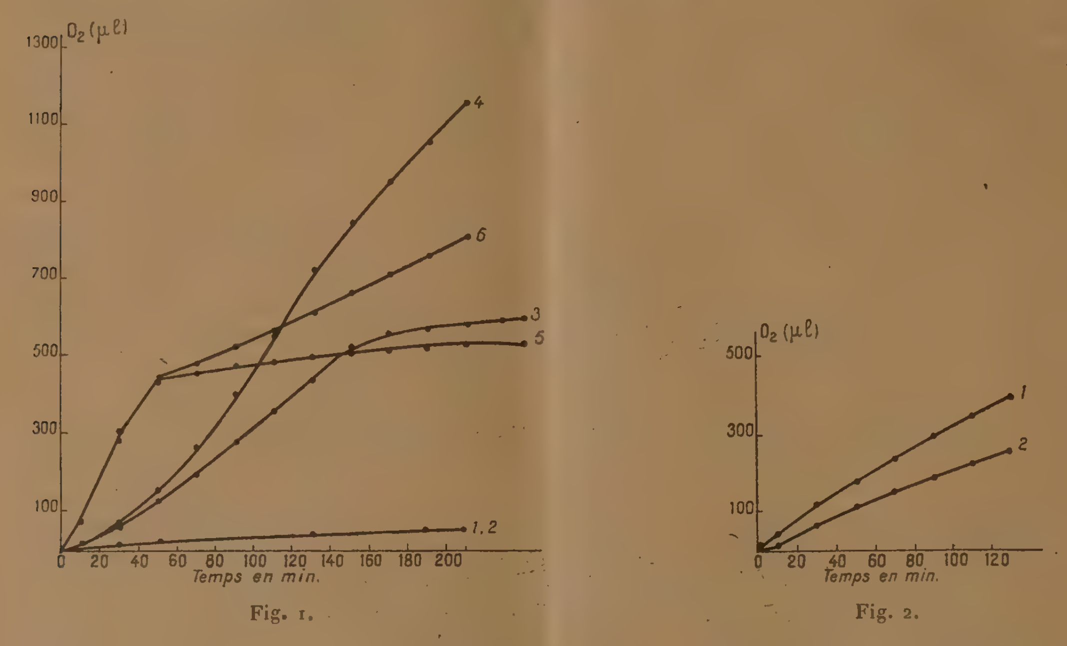


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbe (1), 1mg,3 de bactéries (poids sec) dans le tampon de phosphate M/10, pH 6,5; courbe (2), comme (1) + 0cm³,2 de *d*-sorbitol M/20; courbe (3), comme (1) + 0cm³,2 d'acide *l* (+) glutamique M/20; courbe (4), comme (3) + 0cm³,2 de *d*-sorbitol M/20; courbe (5), comme (1) + 0cm³,2 de *l* (+) alanine M/20; courbe (6), comme (5) + 0cm³,2 de *d*-sorbitol M/20, Volume : 3cm³,0 + 0cm³,2 NaOH 10 %. Température 37° C. Gaz : air.

Fig. 2. — Courbe (1), bactéries adaptées en présence de *l* (+) acide glutanique + 0cm³,2 de *d*-sorbitol courbe (2), bactéries adaptées en présence de *l* (+) alanine + 0cm³,2 de *d*-sorbitol.

Pollock et Wainwright [2] ont étudié la formation de nitratase et de tétrathionase en présence de mélanges d'acides aminés et de facteurs de croissance. Les mélanges contenant les acides aspartique et glutamique sont moins actifs que ceux qui contiennent d'autres acides aminés. Il semble donc que l'activité des acides aminés soit liée à la nature du substrat, qui, dans un cas, est une substance azotée, et dans l'autre, un polyalcool, c'est-à-dire qu'elle est liée à la fonction ultérieure de l'enzyme.

Il est probable que la formation de l'enzyme adaptatif se fait avec les bactéries non proliférantes, en présence d'un seul acide aminé, par réarrangement des protéines ou d'autres enzymes en se modelant sur les substrats. Pour ce réarrangement, certains acides aminés sont plus actifs que d'autres, la différence d'activité étant liée à la fonction ultérieure de l'enzyme.

([2]) *Brit. Journ. Exp. Path.*, 29, 1948, p. 223.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation de la vitamine D_3 à partir du cholestérol en milieu ionisant sans irradiation. Signification biologique possible.* Note de
MM. **Yves Raoul, Jean Chopin, Paul Meunier,** Mme **Andrée Guérillot-Vinet** et Mlle **Noellie le Boulch**, présentée par M. Maurice Javillier.

Nous avons montré (1) qu'en milieu ionisant, le calciférol se transforme en tachystérol et que celui-ci fait retour au calciférol dès que cessent complètement les conditions ionisantes. Le calciférol retrouvé présente une activité anti-rachitique normale. Un équilibre variable entre les deux stéroïdes s'observe d'ailleurs spontanément dans beaucoup de solvants non donneurs d'électrons. La présente Note montre que le *cholestérol* lui-même peut, en milieu ionisant, se transformer d'une façon plus ou moins abondante en vitamine D_3.

On dissout à chaud 1^g de cholestérol dans 20^{cm^3} du réactif formé d'une solution à 0,5 % de chlorure d'acétyle dans le dichloréthane. On abandonne 12 heures à température ordinaire et sépare le précipité formé. Le liquide présente alors, dans l'ultraviolet, une absorption importante avec maximum entre 280 et $290^{m\mu}$, caractéristique du tachystérol. Après évaporation sous vide, on reprend le résidu par 10^{cm^3} d'alcool éthylique ou méthylique et abandonne à — 20° C pendant quelques jours. Il se forme encore un précipité de stérol partiellement transformé (2) et la solution présente le spectre caractéristique de la *vitamine* D, avec maximum à $265^{m\mu}$.

Le rendement de la réaction ainsi conduite est, en vitamine D_3, de l'ordre de 2 à 5 % du cholestérol de départ et atteint 15 % du précipité intermédiaire. En milieu plus dilué (6^{mg} de cholestérol dans 20^{cm^3} de réactif), le rendement atteint 30 % du cholestérol mis en œuvre. L'activité anti-rachitique sur le Rat confirme les estimations tirées de l'absorption à $265^{m\mu}$ (avec $E^{1\%}_{1\,cm} = 500$ et $1^{mg} = 40\,000$ U I).

L'expérience précédente rappelle l'obtention de produits anti-rachitiques à partir du cholestérol traité par les terres acides ou le réactif de Liebermann, étudiée après Bills (3), par Eck, Yoder et leurs collaborateurs (4). Aussi avons-nous examiné cette réaction : $1^g,3$ de cholestérol est dissous dans 20^{cm^3} d'acide acétique renfermant $1^g,275$ d'anhydride acétique et 1^g d'acide sulfurique. Il apparaît la coloration verte connue; l'on chauffe à l'ébullition; la teinte vire au brun. On maintient 3 heures à l'étuve à 85°. A ce moment le spectre dans l'ultraviolet montre un épaulement bien marqué à $285^{m\mu}$. On abandonne à température ordinaire pendant quelques jours. Il se forme un

(1) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1064.

(2) Le corps précipité (P. F. 100°, transparent à 120°) présente, aussitôt après sa formation, une réaction au trichlorure d'antimoine bleue, analogue à celle du 7 oxy-cholestérol, puis, après vieillissement, une réaction rosée avec bande unique à $500^{m\mu}$.

(3) *Journ. Biol. Chem.*, **67**, 1926, p. 753.

(4) *Journ. Biol. Chem.*, **128**, 1939, p. 257 et, récemment, *Ibid.*, **178**, 1949, p. 363.

dépôt cristallin qu'on lave à l'acide acétique bouillant et l'on recristallise dans le dichloroéthane. Ces cristaux fondent à 215-225° avec décomposition et ne sont guère solubles que dans le chloroforme et le benzène. $(\alpha)_D = -16°$ (chloroforme). Absorption dans l'ultraviolet de type *tachystérol* avec maximum à 285-290$^{m\mu}$ dans le chloroforme ($E^{1\%}_{1\,cm} = 520$). Analyse : trouvé C 86,80 %; H 11,84 %; calculé pour $C_{54}H_{86}O$, C 86,33 %; H 11,54 %; P M théorique pour $C_{54}H_{86}O$: 751 trouvé : 690. La structure probable du corps isolé est celle d'un éther-oxyde de tachystéryle; il n'a aucune activité anti-rachitique.

Si l'on chauffe le corps précédent dans un mélange de dichloréthane et d'acide acétique à parties égales pendant 15 minutes, puis évapore sous vide et reprend par l'alcool, l'absorption ultraviolette se déplace de 285 à 265 mμ, cette dernière caractéristique de la vitamine D. Les eaux-mères de la réaction de Liebermann, après précipitation de l'éther-oxyde de tachystéryle, présentent aussi le spectre caractéristique de la vitamine D correspondant à l'activité anti-rachitique signalée depuis longtemps par Bills, puis par Eck et ses collaborateurs.

Ces expériences montrent que ce n'est pas la sulfonation qui est la cause de la transformation du cholestérol en produit anti-rachitique. Il se forme réellement une vitamine D par l'intermédiaire de *tachystérol* sous la seule influence d'*ionisations* d'origines variées (chlorure d'acétyle, anhydride acétique, acide sulfurique), comme deux d'entre nous l'avaient envisagé dès 1947 [5].

Il est d'autre part possible de mettre en évidence des équilibres entre tachystérol et la vitamine D maintenus en milieu aqueux à la faveur des propriétés mouillantes de corps formés au cours de ces réactions; nous avons pu faire la même observation dans des produits de saponification de foies de rats. Dans ce cas, le tachystérol apparaît stable en milieu alcalin et l'acidification tend à le transformer en vitamine D. Il n'est donc pas impossible que les réactions que nous décrivons plus haut soient réalisables *in vivo*. Elles confirment en tout cas que la synthèse de la vitamine D peut se réaliser sans le secours de réactions photo-chimiques.

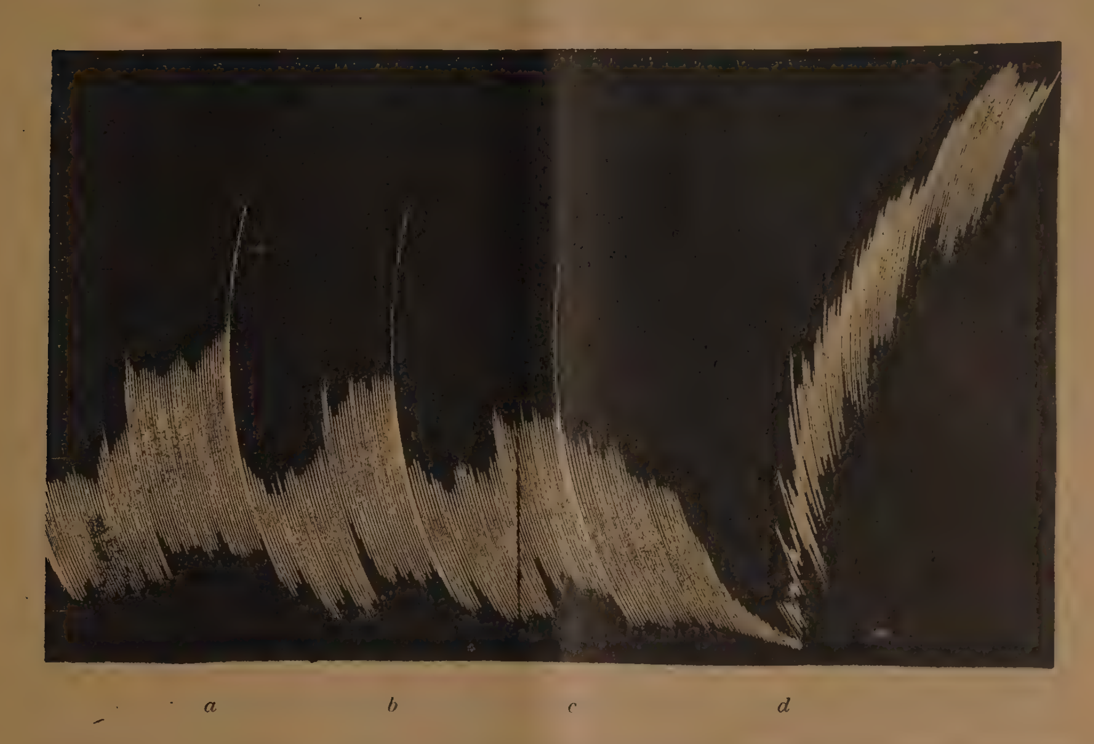
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse biologique du coenzyme de la diastase acétylante (coenzyme A) à partir de pantothénate et de glutamate, par les suspensions lavées de* Clostridium saccharobutyricum GR_4. Note de M. **Georges N. Cohen**, Mme **Germaine Cohen-Bazire** et M. **Bruno Minz**, présentée par M. Maurice Javillier.

Lipmann et ses collaborateurs [1] ont montré que le coenzyme A, nécessaire aux acétylations biologiques, y compris celle de la choline, contient de l'acide

(5) P. Meunier et A. Vinet, *Chromatographie et mésomérie*, 1947, p. 113.

(1) F. Lipmann, N. O. Kaplan, G. D. Novelli, L. C. Tuttle et B. Guirard, *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 869.

pantothénique. Le ou les autres constituants organiques du coenzyme A sont encore inconnus. Nos observations nous ont permis d'identifier un de ces constituants : l'acide glutamique.



Intestin d'un lapin éthyroïdé. Actions du couple adrénaline-choline (concentrations finales d'adrénaline dans le Tyrode : $5 . 10^{-9}$ M; choline : $4 . 10^{-5}$ M) en présence :

a, de suspension bactérienne seule; *b*, de suspension incubée avec du glucose et du pantothénate; *c*, de suspension incubée avec du pantothénate et du glutamate; *d*, de suspension incubée avec du glucose, du pantothénate et du glutamate. (Nous avons vérifié que le glutamate n'a aucun effet sur l'intestin de lapin éthyroïdé). L'effet obtenu en *d* est causé par une quantité de coenzyme A correspondant à une concentration finale de pantothénate dans le Tyrode de $1,5 . 10^{-7}$ M.

Au cours d'études sur la fermentation butyrique, nous avons observé (²) que le *d*[2-(pantoylamino) éthylsulfono] 4-nitroanilide inhibe l'acétylation conduisant à la synthèse d'acide butyrique à partir de pyruvate chez *Cl. saccharobutyricum* GR_4. Trois autres analogues de l'acide pantothénique, dont la pantoyltaurine, ne provoquaient pas une telle inhibition.

Nous avons montré (³) que la pantoyltaurine, qui est sans action sur l'acétylation de la choline provoquée par l'action du couple adrénaline-choline sur l'intestin normal, inhibe la synthèse de l'acétylcholine par l'intestin

(²) G. N. COHEN et G. COHEN-BAZIRE, *Ann. Inst. Pasteur* (sous presse).

(³) G. N. COHEN et B. MINZ, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 25 juin 1949 (sous presse).

(⁴) B. MINZ et G. N. COHEN, *C. R. Soc. Biol.*, même séance (sous presse).

thyroxiné d'un lapin préalablement éthyroïdé. Nous avons expliqué ces faits ([4]) en montrant que la thyroxine intervient dans la synthèse du coenzyme A à partir de pantothénate. L'intestin d'un animal éthyroïdé est incapable de réaliser cette synthèse. La thyroxine, par son intervention dans la synthèse du coenzyme A, permet la synthèse de l'acétylcholine. L'intestin du Lapin éthyroïdé ne peut donc réaliser la synthèse de l'acétylcholine qu'en présence de coenzyme A préformé et constitue ainsi un test de recherche de ce dernier.

Alors que la pantoyltaurine inhibe la synthèse du coenzyme A, le *d* [2(pantoylamino) éthylsulfono] 4-nitroanilide inhibe la synthèse d'acide butyrique même en présence de coenzyme A préformé et se comporte donc comme un analogue du coenzyme A plutôt que comme un analogue de l'acide pantothénique. Cet inhibiteur étant une amide de la pantoyltaurine, nous avons pensé, appliquant les idées de Woods ([5]) sur les antimétabolites, que le coenzyme A pouvait contenir dans sa molécule un groupe amide de l'acide pantothénique.

Nous avons été ainsi amenés à réaliser des synthèses biologiques de coenzyme A par des suspensions lavées de *Cl. saccharobutyrium* GR_4 en présence de pantothénate et de divers amino-acides. Les suspensions lavées sont incubées dans le vide à 37°C, en tampon phosphaté à pH 7 en présence de glucose 10^{-1} M, de pantothénate de Ca 3.10^{-5} M et de divers amino-acides 2.10^{-2} M.

Le test de l'intestin de Lapin éthyroïdé nous a permis de constater qu'il ne se produit de synthèse de coenzyme A qu'en présence d'acide glutamique; aucun des autres amino-acides essayés ne conduit à un produit actif.

La figure en fournit la preuve. On voit que l'incubation doit obligatoirement être faite en présence de glucose. Après action du coenzyme A synthétisé par les bactéries, on assiste souvent à une sensibilisation de l'intestin à l'action du couple adrénaline-choline, comme si l'organe était chargé en coenzyme A. Nous avons pu constater en outre que la synthèse du coenzyme A par les suspensions lavées à partir de pantothénate et de glutamate est inhibée par la pantoyltaurine (7.10^{-3} M).

Il découle de ces expériences que l'acide glutamique fait partie intégrante de la molécule de coenzyme A; son mode de liaison avec l'acide pantothénique reste à préciser.

([5]) *Brit. J. exp. Path.*, **21**, 1940, p. 74.

MICROBIOLOGIE. — *Virulence du* Mycobacterium smegmatis. Note (*) de MM. CONSTANTIN LEVADITI, ARON VAISMAN et PIERRE LÉVY, présentée par M. Gaston Ramon.

Ainsi que nous l'avions annoncé dans une Note précédente (1), le *Mycobacterium smegmatis*, bactérie acido-résistante isolée du smegma, se révèle virulente pour la Souris dans les mêmes conditions où la souche 607 exerce une activité pathogène de tout premier ordre. Diverses souches de *Micobacterium smegmatis* ont été cultivées par Alvarez et Tavel (2) (1883), Kruse (1896), Migula, entre autres (3). Parmi ces souches, la n° 101, conservée à la Collection américaine et au Laboratoire d'Hygiène de Washington, a été étudiée par Hagan et Levine (4). Celle qui a servi à nos essais (A 169) nous a été confiée par P. Hauduroy, qui l'avait obtenue lui-même de R. S. Weiser (5). (Université de Washington).

Des souris reçoivent, par voie intraveineuse, 1^{mg} (poids humide) d'une culture sur gélose peptonée ordinaire, âgée de huit jours. La mortalité (entre trois et dix-huit jours) fut de 42, 8 %. La grande majorité des sujets montrèrent, dès le dixième jour, des symptômes névraxiques (agitation, instabilité, tremblements de la tête, roulement latéral, parésies, paralysies).

I. *Histologie pathologique et taux bacillaires.* — 1° *Cerveau.* — Méningite, périvascularite, surtout présence, dans 63 % des cas, de nombreux abcès miliaires (polynucléaires partiellement caryolysés au centre, monocytes à la périphérie; tendance à l'enkystement). L'intensité de ces lésions (entre + et ++++) atteignait 82 %. Ces abcès étaient intensément bacillifères et contenaient des mycobactéries filamenteuses, souvent à disposition radiaire; 2° *Rein.* — Mêmes abcès localisés soit dans la corticalité, soit dans la zone papillaire (+ à +++ dans 85 % des cas). Ces altérations étaient bacillifères (+ à ∞) dans 63 % des cas; 3° *Poumons.* — Lésions moins accusées et plus rares (31 % des cas). Chez 23 % des souris, les altérations pulmonaires

(*) Séance du 4 juillet 1949.

(1) C. LEVADITI, A. VAISMAN et P. LÉVY, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 161.

(2) *Arch. Physiol.*, 6, 1883, p. 203.

(3) HAUDUROY, *Inventaire et description des bacilles para-tuberculeux*, 1946, Paris, Masson, éditeur.

(4) *J. Am. Vet. Med. Assoc.*, 34, 1932, p. 729. Les auteurs ont constaté des lésions bacillifères chez des cobayes contaminés par voie intrapéritonéale.

(5) *Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 66, 1947, p. 206.

contenaient des bacilles acido-résistants (++ à ∞); 4° *Rate et foie.* — Lésions insignifiantes, soit totalement a-bacillaires, soit pauci-microbiennes (37 et 57 %).

Il en résulte que la souche de Mycobacterium smegmatis (n° A 169), *inoculée à la Souris par voie sanguine, provoque des symptômes névraxiques et, souvent, la mort, par suite de l'éclosion d'abcès miliaires bacillifères dans le névraxe, le rein et le poumon. Ces lésions, radicalement différentes de celles déclenchées par le* Mycobacterium tuberculosis *virulent humain ou bovin, semblent s'atténuer vers la fin de l'essai, chez les animaux survivants.*

II. *Effets de la streptomycine.* — Le traitement streptomycinique des souris contaminées au préalable (2000 U/20^g quotidiennement), a réalisé une stérilisation microbienne radicale du cerveau, des reins et du poumon entre le 12e et le 39e jour (intégrité lésionnelle). Absence totale de symptômes névraxiques.

Ajoutons que nous avons examiné, par la même technique, la virulence pour la Souris d'une dizaine d'autres souches de bacilles acido-résistants paratuberculeux, sans en découvrir une seule comparable aux souches 607 et *smegmatis.*

Conclusion. — La souche A 169 *de* Mycobacterium smegmatis *est pathogène pour la Souris et capable de provoquer la mort dans* 42 % *des cas. La streptomycine se révèle thérapeutiquement efficiente. A remarquer l'affinité sélective de cette souche* (*comme d'ailleurs de la* 607) *pour le nevraxe, le rein et, à un degré moindre, pour le poumon.*

MICROBIOLOGIE. — *Mise en évidence d'anticollagénases naturelles.* Note (*) de Mmes **Slavka Mrchevitch** et **Marcelle Delaunay**, présentée par M. Gaston Ramon.

Les collagénases sont des enzymes nouvellement identifiés qui sont capables de détruire la substance collagène *in vivo* aussi bien qu'*in vitro* et dont l'une de nous poursuit en ce moment l'étude ([1]). L'activité collagénasique peut être inhibée par un anticorps spécifique. Nous nous sommes demandé s'il n'existai pas également des anticollagénases naturelles, de nature fermentaire, et nous avons songé à rechercher d'abord celles-ci dans différents complexes antagonistes dont la richesse en enzymes a été établie par G. Ramon et R. Richou ([2]).

(*) Séance du 11 juillet 1949.

([1]) M. Delaunay, M. Guillaumie et A. Delaunay, *Ann. Inst. Pasteur*, 76, 1949, p. 16.

([2]) *Voir*, par exemple, *Presse Méd.*, 53, 1948, p. 625.

Nous avons utilisé, d'une part, deux toxines microbiennes et de l'autre, cinq complexes antagonistes. Les toxines provenaient du filtrat de culture de *Cl. perfringens* type A. La première (souche S. S.) était plus riche en lécithinase et moins riche en collagénase que la seconde (souche Lechien). Deux complexes antagonistes correspondaient aux filtrats de culture de deux *Bacillus subtilis* différents [souche Byling et souche S. N. C. F.), les autres à trois filtrats de culture non formolés d'Actinomyces griseus]. Tous ces complexes n'exerçaieut à eux seuls, *in vitro*, aucun pouvoir collagénasique; injectés dans la peau du Cobaye ($0^{cm}5$ par injection), ils provoquaient localement la formation d'un œdème sans nécrose. Le filtrat Lechien, injecté dans les mêmes conditions, ne provoquait pas, lui non plus, de lésion nécrotique. En revanche, le filtrat S. S. entraînait une dermonécrose extrêmement étendue.

Chacun des deux filtrats perfringens a été mélangé en parties égales (2^{cm^3}) avec l'un ou l'autre des cinq complexes antagonistes. Deux séries de préparations ont été ainsi faites (les témoins étant représentés par les filtrats perfringens dilués au demi avec de l'eau). Les vingt-quatre tubes ont été enfin déposés à 38°.

1. Vingt-quatre heures plus tard, la première série de tubes a été retirée de l'étuve.

a. Examens in vivo. — Un demi-centimètre cube de chaque mélange a été injecté sous la peau d'un cobaye neuf (deux injections par animal) et l'évolution de la réaction locale observée pendant trois jours.

Résultats. — Toxine S.S : nécrose cutanée considérable; *toxine Lechien* : simple œdème; *mélanges toxines perfringens + complexes antagonistes :* aucune nécrose (sauf une exception : mélange toxine Lechien + filtrat de *Subtilis Byling*), simple réaction œdémateuse de faible durée.

b. Examens in vitro. — Dans le liquide reliquat de chaque préparation, pur ou dilué au 1/10, nous avons ajouté une pastille de collagène A (1). Puis tous les tubes ont été remis à 37° et surveillés pour juger de la rapidité et de l'importance de la lyse collagénasique.

Résultats. — Toxine S.S. : destruction totale du collagène A dans le produit pur et dans la dilution au 1/10 en 48 heures. *Toxine Lechien :* même destruction en 30 heures. *Mélanges toxines perfringens + filtrats d'Actinomyces :* pastilles de collagène intactes au bout de cinq jours. *Mélange toxine perfringens S.S. + filtrat Subtilis Byling :* id. Dans les autres mélanges, activité collagénasique très marquée.

2. Au bout de 3 jours d'étuve, nous avons refait les mêmes opérations avec notre seconde série de tubes.

a. Examens in vivo. — Résultats. — En tous cas, œdème sans nécrose. Le séjour à l'étuve a donc suffi à atténuer dans de fortes proportions le pouvoir dermonécrosant naturel de la toxine S. S. simplement diluée en eau physiologique.

b. Examens in vitro. — Résultats. — Pouvoir collagénasique, nul dans les *mélanges toxines perfringens + filtrats d'Actinomyces ou toxine* S. S. + *filtrat subtilis Byling*, marqué dans les autres tubes.

Conclusions. — 1° Il existe des anticollagénases naturelles, diastases capables d'abolir, de façon non spécifique, l'activité d'une collagénase bactérienne. Nous les avons déjà trouvées dans des filtrats de culture d'*Actinomyces griseus* et dans un filtrat de *B. subtilis*. Sans doute, les retrouvera-t-on dans d'autres milieux.

2° Le pouvoir dermonécrosant d'une toxine perfringens ne paraît dû que pour une faible part à sa teneur en collagénase puisqu'une toxine très collagénasique *in vitro* peut ne pas être nécrotique.

3° Le séjour à 37° semble plus nocif pour les principes cytotoxiques d'une toxine perfringens (S. S. dans notre cas) que pour sa collagénase. Nous voyons là un moyen de purification de ce dernier enzyme qui pourrait être intéressant.

MÉDECINE. — *Rôle de la fragilité des polynucléaires dans le diagnostic et le pronostic de certains types de terrain.* Note (*) de M. **Émile Pinel**, présentée par M. Hyacinthe Vincent.

J'ai montré, dans une précédente Note ([1]), comment il m'a été possible, grâce à mon hémo-étaleur automatique, de mettre en évidence trois types d'*altérations naturelles* des polynucléaires dans le sang pathologique périphérique ou veineux. La coloration des lames de sang étant faite au Giemsa rapide, ce sont : les *noyaux granuleux*, provenant d'éléments en voie d'éclatement naturel ou éclatés (*fig.* 1); les *cytoplasmas*, en voie d'éclatement ou éclatés naturellement, dont les *granulations*, très augmentées de volume (*fig.* 2), prennent à la coloration des teintes spécifiques : teintes à tendance *basophile*, *pourpre* ou éosinophile très prononcée, pouvant, d'ailleurs, se rencontrer associées dans le même cytoplasma. Dans ce cas, elles n'apparaissent qu'en faisant varier la mise au point du microscope, leurs volumes étant très inégaux. La fragilité des polynucléaires se mesure par le nombre d'altérations de tel ou tel type pour 100 leucocytes numérés.

L'expérience, faite chez l'Homme, maintenant basée sur plusieurs milliers de cas contrôlés par de nombreux médecins, a montré que cette fragilité est douée de significations pathologiques précises, portant sur le terrain lui-même. C'est ainsi que l'on rencontre les *noyaux granuleux* dans les terrains porteurs d'infections banales aiguës, pouvant, d'ailleurs, prendre, dans la suite, un aspect chronique, ou les terrains prédisposés seulement à ces infections; les *granulations*, à tendance basophile, dans les terrains *tuberculiniques ou tuberculeux*, à tendance *pourpre* ou éosinophile très prononcée; dans les terrains *cancérigènes ou cancéreux*; *mixtes* (résultant de l'association de ces deux types de granulations dans le même cytoplasma), dans les terrains en transfor-

---

(*) Séance du 11 juillet 1949.

([1]) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1031.

mation, parvenus à une phase intermédiaire entre la tuberculose et le cancer. Ces tests de terrain se présentent avant l'apparition de l'infection banale ou des lésions. C'est la raison pour laquelle, dans plusieurs cas, il n'a été donné aux



Fig. 1.

médecins traitants de contrôler, par les examens classiques, la réalité des significations pathologiques, mises en évidence par ces tests, qu'après des délais s'échelonnant de deux mois à trois ans. Par suite, je me suis trouvé en droit de diagnostiquer ces types de terrain, d'en déceler et même d'en prévoir le mouvement.

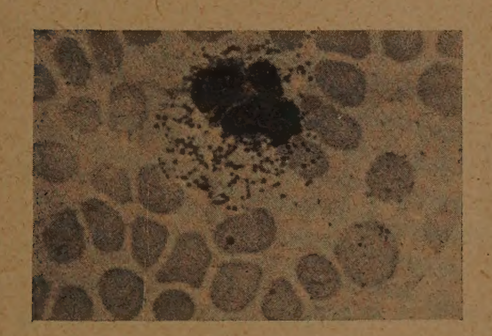


Fig. 2.

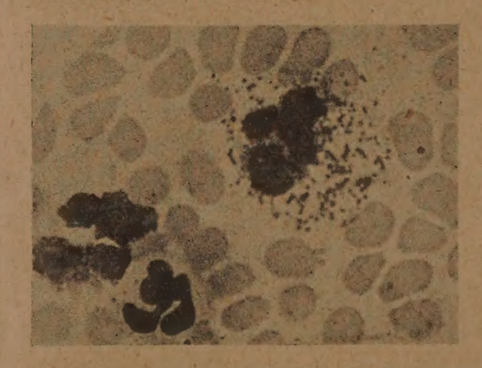


Fig. 3.

Par exemple, la coexistence dans le même organisme d'une tuberculose pulmonaire évolutive et d'une infection aiguë banale (dont le siège n'est pas nécessairement le poumon), se manifeste, dans les étalements sanguins du sujet à l'étude, par la présence de *granulations* à tendance *basophile* et de *noyaux granuleux* (*fig.* 3). Les nombres de tests de l'un et l'autre type, rapportés à 100 leucocytes numérés, permettent de juger de la virulence de chaque maladie et de leurs importances relatives.

Dans une prochaine Note, je montrerai que les rythmes leucocytaires ([2])

([2]) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 231, 965.

associés à la fragilité des polynucléaires, permettent de déterminer les interactions réciproques de deux maladies coexistantes dans le même organisme et d'adapter, grâce à la méthode des instants favorables ([2]) la thérapeutique aux mouvements de ces deux maladies.

La séance est levée à $15^{h}35^{m}$.

L. B.